

**НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/29.08.2023. К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ҚУРИЛИШ ИНСТИТУТИ**

ИСАКОВА ОЙГУЛ МАДАМИНЖОНОВА

**ТАРКИБИДА МАРГАНЕЦ ТУТУВЧИ БОЙИТИЛГАН
СУПЕРФОСФАТ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Наманган – 2024

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of Doctor of Philosophy (PhD)

Исакова Ойгул Мадаминжоновна

Таркибида марганец тутувчи бойитилган суперфосфат олиш
технологиясини ишлаб чиқиш..... 3

Исакова Ойгул Мадаминжоновна

Разработка технологии получения марганецсодержащего обогащенного
суперфосфата 21

Isakova Oygul Madaminjonovna

Development of technology for obtaining manganese-containing enriched
superphosphate 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 42

**НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/29.08.2023. К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ҚУРИЛИШ ИНСТИТУТИ**

ИСАКОВА ОЙГУЛ МАДАМИНЖОНОВА

**ТАРКИБИДА МАРГАНЕЦ ТУТУВЧИ БОЙИТИЛГАН
СУПЕРФОСФАТ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Наманган – 2024

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим, фан ва инновациялар Вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2023.1.PhD/Т3437 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация иши Наманган муҳандислик-технология институти ва Наманган муҳандислик-қурилиш институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ва «ZiyoNet» ахборот таълим тармоғига (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Тураев Зокиржон

техника фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Хамдамова Шохид Шерзодовна

техника фанлари доктори, профессор

Алимов Умарбек Кадырбергенович

техника фанлари доктори, катта илмий ходим

Етакчи ташкилот:

Термиз давлат университети

Диссертация ҳимояси Наманган муҳандислик-технология институти ҳузуридаги DSc.03/29.08.2023.К/Т.66.02 рақамли Илмий кенгашнинг «__» _____ 2024 йил соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7. Тел.: (+99869) 228-76-75, факс: (+99869) 228-76-71, e-mail: niei_info@edu.uz).

Диссертация билан Наманган муҳандислик-технология институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (__ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7. Тел.: (+99869) 228-76-75, факс: (+99869) 228-76-71.).

Диссертация автореферати 2024 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2024 йил «__» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

О.К. Эргашев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д.Ш. Шерқузиёв

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, т.ф.д., профессор

А.С.Боймирзаев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бутун дунёда қишлоқ хўжалигига яроқли тупроқларнинг қисқариши ва дунё аҳолисининг кўпайиши туфайли озиқ-овқат маҳсулотлари билан таъминлаш устувор вазифага айланмоқда. Бунда, қишлоқ хўжалиги маҳсулотлари ишлаб чиқариш амалиётига интенсив технологияларни жорий этиш ва қишлоқ хўжалиги маҳсулотлари сифатини ошириш зарурати ҳосилдорликни оширишнинг асосий йўналишларидан бири ҳисобланади. Булар қаторига агросаноатни самарали минерал ўғитлар, ўсимликларни химоя қилиш воситалари, ўсимликларнинг ўсиши ва ривожланиши стимуляторлари, микроэлементли ўғитлар билан таъминлаш ҳам киради. Шу мақсадда ўсимликларни тўғри ривожланиши ва қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлигини оширишда микроэлементли мураккаб ўғитлар ассортиментини кўпайтириш ва қўллаш муҳим аҳамият касб қилади.

Бугунги кунда жаҳонда қишлоқ хўжалиги экинлари ҳосилдорлигини янада ошириш мақсадида нафақат азот, фосфор ва калий тутган, балки бир қатор микроэлементли ўғитлар олиш бўйича илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу борада, микроэлементли оддий фосфорли ўғитлар олишнинг самарали усуллари ишлаб чиқишни; микроэлемент тузлари, ишлатилган катализаторлар, рангли металлургиянинг оралиқ маҳсулотлари ва чиқиндиларини ўғитлар ишлаб чиқариш шароитида кузатилган ҳолатларини ҳамда уларни тайёр маҳсулотнинг физик-кимёвий хусусиятларига таъсирини асослаш; микроэлементли хом ашёлардан фойдаланган ҳолда, микроэлементли оддий фосфорли ўғитлар ишлаб чиқариш технологиясини яратишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда ўғитлар ишлаб чиқаришни жадал ривожлантириш, янги ишлаб чиқариш технологияларини яратиш, рақобатбардош маҳсулотлар ва уларнинг миқдорини оширишга олиб келмоқда. Бунда микроэлементли ўғитлар ишлаб чиқаришда саноат иккиламчи ресурсларидан фойдаланиш бўйича илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Янги Ўзбекистонни ривожлантириш стратегиясининг учинчи йўналишида “...миллий иқтисодиёт барқарорлигини таъминлашга қаратилган саноат сиёсатини амалга оширишни давом эттириш, ялпи ички маҳсулотда саноатнинг улушини ошириш ва ва саноат маҳсулоти ҳажмини 1,4 баробарга ошириш¹” бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада кимё саноати чиқиндилари ва табиий хомашё ресурсларидан ўғитлар ишлаб чиқаришда микроэлементлар манбалари сифатида фойдаланиш, микроэлементли оддий фосфорли ўғитлар олишнинг самарали усуллари ишлаб чиқиш, ўғит ишлаб чиқариш шароитида микроэлементлар тузлари, саноат маҳсулотлари ва рангли металлургия,

¹ O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi “2022-2026-yillarda Yangi O‘zbekistonni rivojlantirish strategiyasi to‘g‘risida”gi PF-60-son Farmoni.

кимё саноати чиқиндилари ҳолатини ўрганиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022-йил 28-январдаги “2022-2026-йилларда Янги Ўзбекистонни ривожлантириш стратегияси тўғрисида”ги ПФ-60-сон фармонида ҳамда Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019-йил 3-апрелдаги ПҚ-4265-сонли “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестиция жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”, 2020-йил 28-декабрдаги ПҚ-4937-сонли “Ўзбекистон Республикасининг 2021-2023 йилларга мўлжалланган инвестиция дастурини амалга ошириш чора-тадбирлари”, 2021-йил 13-февралдаги ПҚ-4992-сонли “Кимё саноати корхоналарини янада ислоҳ қилиш ва молиявий соғломлаштириш, юқори қўшимча қийматга эга кимё маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Қарорлари, шунингдек мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги. Ушбу тадқиқот Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналиши – VII “Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар”га мувофиқ амалга оширилди.

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Турли тузлар ва микроэлементли саноат чиқиндиларидан микроэлементли ўғитлар ишлаб чиқариш бўйича Набиев М. Н., Федюшкин Б.Ф., Тухтаев С., Осичкина Р.Г., Маннанова Р.А., Адилова М.Р., Усманов И. И., Тажиев С. М., Шамшидинов И. Т., Гумбатов М. О. ва бошқалар тадқиқотлар олиб бордилар.

Каталимов М. В., Пейве Я.В., Анспок П. И., Vortels Н., Viets E. G, Потатуева Ю.А., Шегров Л. Н. нинг тадқиқотлари, асосан микроэлементларнинг турли бирикмаларини олиш, уларнинг хусусиятларини ўрганиш, тупроққа асосий қўллаш учун микроэлементларни киритиш нормаларини белгилаш, уруғларга экишдан олдин ишлов бериш, ўсимликларни илдиздан ташқари озиқлантириш, уларни турли хил қишлоқ хўжалиги экинлари ва тупроқ учун қўллаш бўйича илмий асосланган тавсиялар ишлаб чиқишга, микроэлементларнинг хом ашё базасини кенгайтириш ва уларнинг таснифига қаратилган.

Микроэлементлардан ўғитлар билан аралашмаларини олиш орқали фойдаланишнинг ишлаб чиқилган усуллари агрокимёвий нуқтаи назардан самарали эмас, бунда микроэлементлар тупроқда нотекис тақсимланади, сувда эрийдиган шаклда суғориш суви билан ювилиб кетади, сув ҳавзаларини ифлослантиради. Шу муносабат билан минерал ўғитлар таркибий қисмларини ўз ичига олган мураккаб тизимлардаги турли турдаги микроэлементларнинг ҳолатларини ўрганиш, микроэлементли янги турдаги ўғитларни ишлаб чиқариш бўйича фундаментал ва амалий тадқиқотларни кенгайтириш керак бўлади.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим ёки илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Наманган муҳандислик-технология институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг AL-692205622 рақамли “Марказий Қизилқум фосфоритларини бойитишда ҳосил бўлган техноген чиқиндиларни қайта ишлаш ва шўрланган тупроқларда фойдаланиш учун азотли-кальцийли суюқ ўғитлар ишлаб чиқариш технологиясини ишлаб чиқиш” (2023-2025 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади марганец сульфат, саноат чиқиндилари ва марганец рудасидан фойдаланган ҳолда, Қоратоғ фосфоритларидан оддий фосфорли ўғит-бойитилган суперфосфат технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

марганецли хом-ашёдан марганецни ажратиб олиш даражасига технологик параметрларнинг таъсирини ўрганиш;

марганец фосфатларининг стандарт энталпияси, энтропияси ва иссиқлик сиғими қийматларини қиёсий ҳисоблаш усуллари билан аниқлаш ва марганец сульфат билан бойитилган суперфосфат асосий компоненти ва фосфор кислотасининг ўртасидаги реакциялар бориш имкониятини аниқлаш;

суюлтирилган эритмаларда марганец сульфатнинг кальций дигидрофосфат билан ўзаро таъсирини ўрганиш;

бойитилган суперфосфат ишлаб чиқариш жараёнида ҳосил бўлган марганец бирикмаларини физик-кимёвий тадқиқотлари;

марганецли сульфат ва фосфор кислота эритмаларининг Қоратоғ фосфоритларини парчаланишига таъсирини ўрганиш;

марганец тутувчи бойитилган суперфосфат ишлаб чиқаришнинг технологик схемасини ишлаб чиқиш, моддий оқим ва моддий баланс технологик схемасини тузиш ва ишлаб чиқиш;

марганец тутувчи бойитилган суперфосфат ишлаб чиқариш ва улардан фойдаланишнинг иқтисодий самарадорлигини баҳолаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Қоратоғ фосфоритлари ва улар асосидаги ЭФК, сульфат кислотаси, газ ҳолидаги аммиак, марганец бирикмалари, капролактама ва никотин кислотаси ишлаб чиқариш чиқиндилари, металлургия шлаки, марганец рудаси, бойитилган суперфосфатлар олинган.

Тадқиқотнинг предмети бойитилган суперфосфат олиш технологиялари, саноат чиқиндилари ва табиий хом ашёлардан марганецни ажратиб олиш жараёнлари ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида кимёвий ва физик-кимёвий таҳлил усуллари(рентгенографик, термогравиметрик, дифференциал термик, элемент таҳлил, спектрофотометрия, комплексометрия, ИҚ-спектроскопик, электрон микроскопик

сканерлаш) ва микроэлементларни ажратиб олиш технологиясининг анъанавий тадқиқот усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

саноат чиқиндилари ва табиий хом ашёлардан сульфат ва фосфор кислота эритмалари орқали марганецни ажратиб олишнинг мақбул технологик параметрлари аниқланган;

биринчи марта марганец фосфатларининг термодинамик хусусиятлари турли усуллар билан ҳисоблаб чиқилган ва марганец сульфатнинг фосфор кислотаси ва монокальций фосфат билан ўзаро таъсирида марганецнинг дигидро- ва гидрофосфатлари ҳосил бўлиш эҳтимоллиги аниқланган;

марганец сульфат бойитилган суперфосфат компонентлари билан ўзаро таъсирлашиб $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $Mn(H_2PO_4)_2$, $MnHPO_4$ бирикмаларини ҳосил қилиши исботланган;

марганец сульфатнинг сувли эритмалардаги монокальций фосфат билан ўзаро таъсир монокальций фосфат гидролизи ва кальций сульфат дигидрати ва марганец гидрофосфат ҳосил бўлиши билан давом этиши аниқланган;

марганец сульфат ёрдамида бойитилган суперфосфат ишлаб чиқариш жараёнида фосфат хом ашёсининг парчаланиш даражасининг ошиши эритмадаги кальций ионининг концентрация градиентининг кўтарилиши натижасида эканлиги исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари:

натрий сульфит ёки гидразин иштирокида марганецни сульфат ва фосфор кислоталари эритмалари билан ажратиб олиш орқали бойитилган суперфосфат ишлаб чиқаришга саноат чиқиндилари, табиий марганецни ўз ичига олган хом ашёни жалб қилиш имконияти аниқланган;

натрий сульфит ёки гидразинни қўшимча киритиш орқали саноат чиқиндилари ва табиий хом ашёдан марганецни сульфат ва фосфор кислоталари эритмалари билан максимал даражада олиш имконини берувчи техник ечим ишлаб чиқилган;

фосфат хом ашёсини марганец тутувчи сульфат ёки фосфат кислоталари билан парчалаш орқали бойитилган суперфосфат олиш технологияси яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. ИҚ-спектроскопия, термогравиметрик таҳлил, сканерловчи электрон микроскопия, рентгенографик таҳлил каби усуллари, термодинамик ҳисоблар, экспериментал натижалар ҳамда жорий этиш бўйича олинган далолатномалар ва агрохимёвий синовлари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундаки, у мамлакат иқтисодиёти учун муҳим бўлган маҳсулотлар – таркибида марганец тутувчи чиқиндилар ва табиий материаллардан фойдаланган ҳолда таркибида марганец тутувчи Қоратоғ фосфоритлари асосида комплекс озуқа элементлари бўлган оддий

фосфорли ўғит-бойитилган суперфосфат олиш мумкинлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти саноат чиқиндилари ва табиий фойдали қазилмалардан марганец микроэлементини ажратиб олиш технологиясини ишлаб чиқиш, оддий фосфорли ўғит – таркибида марганец бўлган бойитилган суперфосфат олиш технологиясини ишлаб чиқиш, ишлаб чиқилган технологиядан фойдаланган ҳолда ўғитнинг экспериментал партиясини чиқариш билан тажриба-саноат шароитида синовдан ўтказишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларини жорий қилиниши. Саноат чиқиндилари ва табиий хом ашёлардан марганецни ажратиб олиш бўйича олиб борилган тадқиқотларнинг олинган илмий натижалари асосида:

Дауташ конининг таркибида марганец тутувчи рудасидан марганецни ажратиб олиш технологияси “Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖнинг “2024-2027 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалари рўйхати”га киритилган (“Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖ нинг 2023 йил 1 декабрдаги 61-63-412-сон маълумотномаси). Натижада, кислота эритмаларида марганецнинг ажратиб олиш даражасини 99,8% гача орттириш имконини беради;

металлургия ишлаб чиқариш чиқиндиси – фосфат шлакдан фойдаланган ҳолда Қоратоғ фосфоритлари асосида марганецли бойитилган суперфосфат олиш технологияси “Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖнинг “2024-2027 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалари рўйхати”га киритилган (“Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖ нинг 2023 йил 1 декабрдаги 61-63-412-сон маълумотномаси). Натижада, металлургия ишлаб чиқариш чиқиндиларидан фойдаланиш қишлоқ хўжалиги учун самарали бўлган 23,5-25,0% $P_2O_{5\text{сумумий}}$, 22-24% $P_2O_{5\text{ўзлашувчан}}$, 18-20% $P_2O_{5\text{сувли}}$, 1,31% Mn таркибли бойитилган суперфосфат олиш имконини беради.

Тадқиқот натижаларини апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 6 халқаро ва 7 республика илмий-амалий конференцияларида маъруза қилинган ҳамда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларини эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича 18 та илмий ишлар, шу жумладан, 5 та илмий мақола, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган 2 та республика ва 3 та хорижий журналларда чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация иши кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 125 саҳифадан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида мавзу бўйича тадқиқот олиб боришнинг долзарблиги

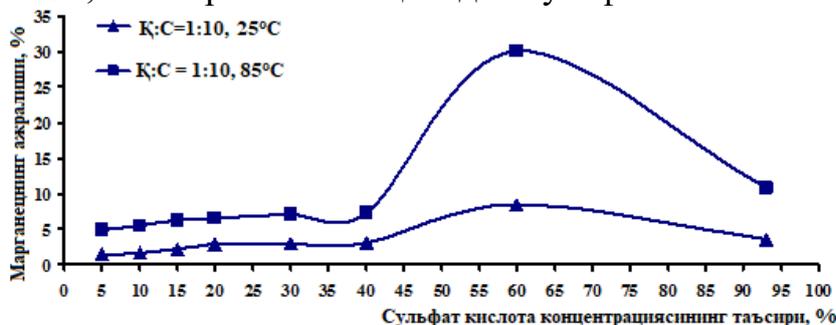
ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари шакллантирилган, тадқиқотнинг республика фан ва технологиясини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги кўрсатилган, илмий янгилик ва амалий жиҳатлар кўрсатилган, тадқиқотнинг натижалари, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамиятини очиб берилган ҳамда диссертация ва нашр этилган ишлар тузилиши ҳақида маълумотлар берилган.

Диссертациянинг биринчи боби **“Микроэлементли ўғитларни ишлаб чиқариш ва улардан фойдаланишнинг ҳозирги ҳолати”** да микроэлементларнинг ўсимликлар ҳаётидаги ўрни, уларнинг тупроқдаги таркиби, оддий фосфорли ва мураккаб азот-фосфорли ўғитлар таркибидаги ҳолати, микроэлементли ўғитлар ишлаб чиқариш ҳолати, уларни олиш усуллари кўрсатилган. Адабий манбаларни танқидий таҳлил қилиш асосида тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари шакллантирилган.

Диссертация ишининг иккинчи боби **“Хомашё материалларининг тавсифи ва тажриба намуналарининг физик-кимёвий тадқиқот усуллари”** деб номланиб, таркибида марганец тутувчи саноат чиқиндилари ва табиий рудаларнинг хусусиятлари, ишлатилган кислоталар, кимёвий моддалар, шунингдек, кимёвий таҳлиллар ва физик-кимёвий тадқиқотлар ўтказиш усуллари бағишланган.

Диссертациянинг учинчи **“Таркибида марганец тутувчи саноат чиқиндилари ҳамда марганец рудаси таркибидан марганецни ажратиб олиш”** боби таркибида марганец микроэлементини тутувчи саноат чиқиндилари, никотин кислотаси, капролактама, Дауташ конининг марганец тутувчи рудаси таркибидан марганецни ажратиб олиш жараёнини ўрганишга бағишланган.

25 ва 85°C температура, Қ:С = 1:10 ва жараён давомийлиги 30 минутда сульфат кислотанинг 5% дан 93%гача концентрацияси таъсири ўрганилиб, никотин кислотаси ишлаб чиқариш чиқиндиси - пиролюзит(63,5% MnO₂, 3,2% K₂O, 0,35% никотин кислотаси тузи)дан 5-30% сульфат кислота эритмасига марганецни ажратиш даражаси 25°C температурада 2,9% дан ва 85°C температурада 7,1% дан кўтарилмаслиги, 40 ва 60% кислота концентрацияда эса 25°C да мос равишда 3,1% ва 8,5% га ва 85°Cда 7,3% ва 30,1%га ортиши аниқланди. Сульфат кислотаси концентрациясининг 60



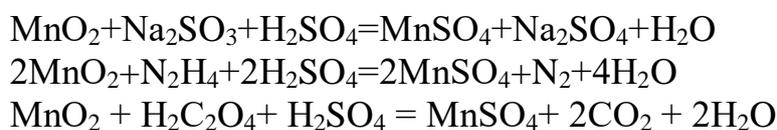
1-расм. Марганецни сульфат кислотаси таркибига концентрация ва ҳароратга боғлиқ ҳолда ажралоши

дан 93% гача янада оширилиши марганецни ажратиш даражасини 25°C да 3,5% гача, 85°C да 10,8% гача пасайишига олиб келади(1-расм). Экстракцион фосфат кислотаси

ёрдамида никотин кислотаси чиқиндиларидан марганецни ажратиб олиш бўйича олиб борилган тадқиқотлар шунини кўрсатдики, 85°C ҳароратда

ажратиб олиш жараёнининг давомийлиги 10 минутда Қ:С 1:5 дан 1:20 гача ўзгариши билан марганецнинг пиролюзитдан ажралиши 6,3% дан 16,7% гача ошади.

Олинган маълумотлардан кўриниб турибдики, марганецни ажратиб олиш даражаси жуда паст. Экстракция даражаси марганецнинг бошқа манбалари, масалан, сульфат ва фосфат кислоталари эритмалари учун ҳам пастдир. Никотин кислотаси чиқиндиларидан марганецни сульфат ва экстракцион фосфат кислотаси таркибига ажратиб олиш даражасини ошириш учун қайтарувчи моддалар сифатида оксалат кислотаси, натрий сульфит ва гидразиндан фойдаланилди. Оксидловчи-қайтарувчи потенциалдан келиб чиқган ҳолда натрий сульфит ($E_o = +0,17V$), оксалат кислотаси ва гидразин ($E_o = +1,0V$) марганец диоксида ($E_o = +1,23 V$) икки валентли эрувчан марганец бирикмасини ҳосил қилиш билан қайтаради:



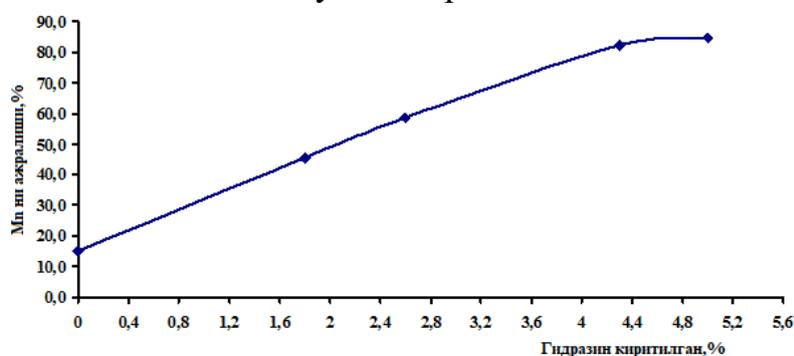
15%, 40% ва 50% сульфат кислота эритмаларида никотин кислотаси ишлаб чиқариш чиқиндиларидан марганецни ажратиб олиш даражасига реакция аралашмасидаги (0,5-5%) гидразин концентрациясининг таъсири ўрганилди.

Кислота концентрациясининг ошиши билан марганецнинг эритмага ўтиш даражаси пасаяди. Шундай қилиб, 3,3% гидразин мавжуд бўлганда, микроэлементнинг 15%, 40% ва 50% сульфат кислота эритмаларида ажратиб олишга мос равишда 91,2, 49,0 ва 27,6% ни ташкил қилади. Оптимал шароитда (Қ:С=1:10, ҳарорат 85°C қайтарувчи концентрацияси 4-4,5%) никотин кислотаси ишлаб чиқариш чиқиндиларидан 99% гача марганец 15% ли сульфат кислотасига ўтади.

Натрий сульфит ва гидразин концентрациясининг чиқиндилардан марганецни экстракцион фосфат кислотага ажратиб олишга таъсири Қ:С=1:10 ва 85°C ҳароратда ўрганилди. Қайтарувчи моддаларнинг кўпайиши билан микроэлементнинг ЭФКга ўтиш даражаси ошади.

Шундай қилиб, 1,8-5% натрий сульфит ва гидразин иштирокида, ЭФК никотин кислотаси ишлаб чиқариш чиқиндиларидан марганецни ажратиб олиш 82,5-84,6% гача кўтарилди (2-расм). Иш учун, таркиби (оғ.%):

Mn-52,2, SiO₂-9,1, MgO-1,2, CaO-4,5, K₂O-0,2, Fe₂O₃-2,2, Na₂O-0,1, Al₂O₃-1,2, P-0,012-0,016, S-0,01%, намлик-7,1 марганец концентратидан ҳам



2-расм. Марганецни ЭФКга гидразин иштирокида ажратиб олиш даражаси

фойдаланилди. 15% ли сульфат кислота эритмаси билан Қ:С=1:10, давомийлиги 30 минут, ҳарорат 85°C да рудадан марганецни ажратиб олиш даражасига реакция аралашмасидаги оксалат кислотаси концентрациясининг таъсири ҳам ўрганилди. Оксалат кислотаси концентрациясининг 1,8% дан 4,3% гача кўтарилиши билан микроэлементнинг экстракция даражасини кўшим-чаларсиз тажрибаларга қараганда 2-3 баравар юқорига 54,7 дан 84,5% гача ўсиб бориши аниқланди.

Оптимал шароитларда (15% сульфат кислота эритмаси, Қ:С=1:20, реакция аралашмасидаги оксалат кислота концентрацияси 4,3%, ҳарорат 85°C), марганецнинг ўтиш даражаси 99,8% га этади (1-жадвал).

1-жадвал

Рудадан марганецни оксалат кислота иштирокида сульфат кислота эритмалари билан ажратиб олиш

№ т/р	Оксалат кислотаси концентрацияси, %	Ажратиб олиш даражаси Мп, %	Тадқиқотни бориш шароитлари
1.	-	29,4	15% сульфат кислота эритмаси, Қ:С=1:10, вақт 30 мин., ҳарорат 85°C.
2.	1,8	54,7	
3.	2,6	68,6	
4.	4,3	84,5	
5.	-	29,4	15% сульфат кислота эритмаси, Қ:С=1:20 Вақт 30 мин., ҳарорат 85°C.
6.	1,8	71,7	
7.	2,6	95,6	
8.	4,3	99,8	

Оксалат кислотаси концентрациянинг таъсири ўрганилди ва оксалат кислотаси концентрациясининг 1,8% дан 4,3% гача кўтарилиши билан ЭФКда микроэлементни ажратиб олиш даражаси 19,5% дан 100,0% гача кўтарилиши аниқланди [2-жадвал].

2-жадвал

Оксалат кислотасининг рудадан 85°C да экстракцион фосфат кислота ёрдамида марганецни ажратиб олиш даражасига таъсири

Оксалат кислота концентрацияси, %	Марганецни ажратиб олиш даражаси, %	Тадқиқотни бориш шароити
-	16,3	Қ: С=1:10 Вақт 10 минут
1,8	54,7	
2,6	66,3	
4,3	84,5	
-	19,5	Қ: С=1:20 Вақт 10 минут
1,8	95,6	
2,6	99,2	
4,3	100	

Капролактама ишлаб чиқариш бир қатор чиқиндиларнинг шаклланиши билан боради, улар аслида иккиламчи моддий ресурслардир.

Капролактама чиқиндиси намуналари турли жойларидан тўпланган ўртача(оғ.%): 12,2 MnO₂, 52,2 капролактама, 22,2 инфузори тупроқ

таркиблидир. Капролактама сувда яхши эрийди. Шунинг учун биз КПТЧ(капролактама перманганатли тозалаш чиқиндиси)дан капролактама ювиш жараёнини ўрганиб чиқилди.

Тадқиқотни 85°C ҳароратда, Қ:С=1:(1, 2, 3) ва аралаштириш 5, 10, 15 ва 30 дақиқаларда ўтказилди. Олинган натижалар 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвалдан кўришиб турибдики Қ:С=1:2 ва аралаштириш жараёнининг давомийлиги 30 минутда капролактама чиқиндилардан иссиқ сув билан осон ювилади.

3-жадвал

Қаттиқ ва суяқ фазалар нисбати ва жараён давомийлигини КПТЧ ни капролактамадан ювиш даражасига таъсири

№ т/р	Омиллар	Ювиш даражаси, %	Тадқиқотни бориш шароити
Қ:С таъсири			
1	1:1	89,7	Т = 15 мин
2	1:2	98,9	
3	1:3	99,0	
Жараён давомийлигини таъсири			
4	5	98,9	Т: Ж = 1:2
5	10	98,9	
6	15	99,0	
7	30	99,2	

Натрий сульфит ва гидразин концентрациясининг ювилган чиқиндидан марганецни сульфат кислота ва ЭФК эритмаларига 85°C ва Қ:С=1:10 да ажратиб олишга таъсири ўрганилди(4-жадвал).

4-жадвал

Натрий сульфит ва гидразин иштирокида марганецни ЭФК га ажратиб олиш даражаси

№ т/р	Омиллар	Ажралиш даражаси Мп, %	Тадқиқотни бориш шартлари
Киририлган натрий сульфит, %			
1.	-	15,2	Қ: С=1:10 Вақт 10 мин. харорат 85°C
2.	1,8	41,8	
3.	2,6	53,3	
4.	4,3	62,2	
5.	5,0	65,1	
Киририлган гидразин, %			
6.	-	15,2	Қ: С=1:10 Вақт 10 мин харорат 85°C
7.	1,8	23,5	
8.	2,6	62,6	
9.	4,3	82,2	
10	5,0	85,6	

Реакция аралашмасидаги қайтарувчи моддалар концентрациясининг 1,8 дан 5% гача ошиши билан марганецни ажратиб олиш ортади. КПТЧдан сульфат кислотанинг 15% эритмасида натрий сульфит иштирокида 65,1%

марганецга ўтади. Шундай шароитда гидразин таъсирида микроэлементларнинг ажралиши 23,5% дан 85,6% гача ошади.

Тўртинчи боб “Фосфорли ўғитларни олиш шароитида марганецнинг ҳолатларини ўрганиш” марганец фосфатларининг термодинамик хусусиятларини, уларнинг оддий фосфорли ўғитларни олиш шароитидаги ҳолатларини ўрганишга бағишланган.

Фосфорли микроэлемент тутувчи ўғитларни олиш жараёнлари турли микроэлемент тузларининг ортофосфат, сульфат кислоталар ва уларнинг тузлари билан ўзаро таъсир реакцияларига асосланади, бунинг натижасида микроэлементли фосфатларининг турли бирикмалари ҳосил бўлиши мумкин.

Адабиётларда жараёнлар назарияси масалалари етарлича ёритилмаган ва уларнинг термодинамикаси тўғрисида жуда кам маълумот мавжуд. Бу камчиликнинг сабаби микроэлементли фосфатлар термодинамикаси ҳақидаги маълумотларнинг ўта камлигидир. Шунинг учун биз баъзи марганец бирикмаларининг термодинамик хусусиятларини ўрганишни мақсад қилиб қўйилди. Термодинамик хусусиятларни баҳолаш учун биз кальций фосфатлар ҳосил бўлишининг стандарт иссиқлиги ва энтропиясининг маълум, экспериментал равишда топилган қийматларини асос қилиб олган ҳолда қиёсий ҳисоблаш усуллари қўлланди.

Стандарт ҳосил бўлиш иссиқлигини М. Н. Карапетьянц ва “фарқларнинг доимийлиги” усули ёрдамида аниқланди. Марганец фосфатларининг стандарт энтропиясини ҳисоблаш учун Бергло принциpidан фойдаланилди, унга кўра кимёвий яқинлик ўлчови реакциянинг иссиқлиги, шунингдек М. Н. Карапетьянц усули ва ионли энтропия ўсишининг Келли тизими, марганец фосфатларининг стандарт энтропиялари топилди.

Турли усуллар билан олинган термодинамик константалар бир-бирига мос келади. Микроэлементли фосфатларнинг иссиқлик сиғими Н. А. Ланди усули билан аниқланди, бу моддаларнинг юқори ҳароратли иссиқлик сиғимларини уларнинг стандарт энтропияси қиймати бўйича ҳисоблаш имконини беради. Марганец фосфатларининг энтальпиялари, энтропиялари ва иссиқлик қувватларининг қийматларини аниқлаб, марганец сульфат тузларининг фосфат кислотаси, аммоний дигидро- ва гидрофосфат, кальций дигидрофосфат билан ўзаро таъсирини термодинамик ҳисоб-китоблар орқали амалга оширилди (5-жадвал).

5 - Жадвал

Марганец фосфатлари энтальпиясини ҳисоблаш натижалари

Бирикмалар	Н ^o ₂₉₈₅ кДж/моль	
	Карапетьянц усули бўйича	«Фарқлар давомийлиги» усули бўйича
Mn(H ₂ PO ₄) ₂	2574,49	2809,47
MnHPO ₄	1495,79	1514,91
Mn ₃ (PO ₄) ₂	3738,81	3821,84
Mn ₂ P ₂ O ₇	2967,31	3028,35

Ҳисоб-китоблар натижалари шуни кўрсатдики, 25°C ҳароратда марганец сульфат фосфат кислотаси ва кальций дигидрофосфат билан ўзаро таъсир қилиб, марганец гидрофосфатини ҳосил қилади (6-жадвал).

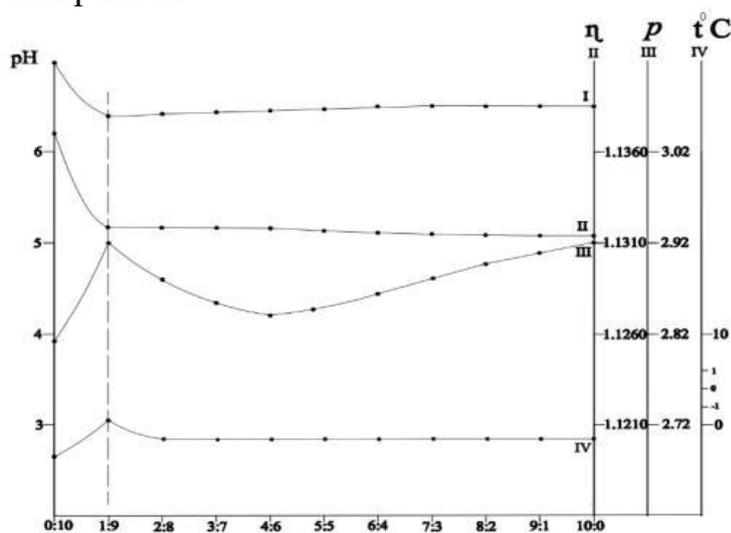
Марганец сульфатни ўз ичига олган фосфат кислотасини аммонизация қилиш бўйича тадқиқотлар шуни кўрсатдики, рН ортиши билан кетма-кет равишда марганец гидрофосфат, марганец гидрофосфат ва марганец аммоний фосфатлар аралашмалари ҳосил бўлади.

6-жадвал

Марганец тутувчи фосфор кислотасини аммонизация қилиш жараёнида ҳосил бўлган қаттиқ фазани кимёвий таҳлил натижалари

Бўтка рН	HPO_4^{2-} , %	Mn^{2+} , %	NH_3 , %	Моль нисбатларда $\text{HPO}_4^{2-} : \text{MnO} : \text{NH}_3$	Қаттиқ фаза
3,3	54,5	35,4	-	1 : 0,98 -	[MnHPO ₄]
3,5	54,1	35,7	-	1 : 1,00 -	
3,7	53,8	35,5	2,8	1 : 1,00 : 0,29	[MnHPO ₄] + [MnNH ₄ PO ₄]
4,0	52,0	35,1	3,2	1 : 1,02 : 0,35	
4,5	51,2	34,7	3,9	1 : 1,02 : 0,43	
4,8	50,05	33,2	6,0	1 : 0,99 : 0,67	
5,3	49,8	32,5	9,0	1 : 0,98 : 1,02	[MnNH ₄ PO ₄]
5,7	49,3	32,5	8,7	1 : 1,00 : 1,00	
6,5	49,6	32,0	8,9	1 : 0,98 : 1,01	

рН 3,3-3,5 да олинган қаттиқ фазанинг кимёвий таҳлили 35,4-35,7% Mn^{2+} ва 54,1-54,5% HPO_4^{2-} таркибда азотнинг йўқлигини кўрсатди ва бу билан MnHPO_4 (назарий таркиб Mn^{2+} 35,8%, HPO_4^{2-} 54,1%) бирикма ҳосил бўлганини кўрсатади. Кимёвий таҳлил натижалари 6 ва 7 жадвалларда келтирилган.



3-расм. $[\text{MnSO}_4(0,01\text{M})]$ ва $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(0,01\text{M})]$ нисбатларда компонентлар системасидаги физик-кимёвий ўзгаришлар

рН 3,7-4,8 оралиғида кимёвий таҳлил Mn^{2+} и HPO_4^{2-} лар билан бир қаторда 2,8-6,0% NH_3 ни борлигини кўрсатди ва бу марганец гидрофосфат ва марганецаммонийфосфат тузларини чўкмага тушганини ифода қилади.

рН 5,3-6,5 да олинган қаттиқ фазанинг кимёвий таҳлили 32,0-32,5% Mn^{2+} , 49,3-49,8% HPO_4^{2-} ва 8,7-9,0% NH_3 таркибли MnNH_4PO_4

(назарий таркиб Mn^{2+} 35,8%, HPO_4^{2-} 54,1%)ли бирикмага мос келади. Бойитилган суперфосфат ишлаб чиқаришда марганец сульфатнинг

ҳолатларини физик-кимёвий асослаш учун марганец сульфатнинг монокальций фосфат билан 0,01 М эритмаларда изомолар серияли ўзаро таъсири ўрганилди.

3-расмда рН, ковшоқлик, зичлик, ёруғликнинг синиш кўрсаткичлари ва эритмаларнинг кристалланиш ҳарорати ўзгаришининг тизимдаги компонентлар нисбатига боғлиқлиги натижалари кўрсатилган $[MnSO_4 (0,01M)]$ ва $[Ca(H_2PO_4)_2 (0,01M)]$. Расмдан кўриниб турибдики, 0,01 М эритмага 0,01 М монокальцийфосфат эритмаси қўшилганда $[MnSO_4 (0,01M)] : [Ca(H_2PO_4)_2 (0,01M)] = 1:9$ нисбатда аралашмада ўзгариш юз беради. Лекин бу нисбатлар системада ҳар қандай жараённинг бориши учун тўғри келмайди. Шунинг учун $[10\% MnSO_4 + 90\% H_2O]$ ва $[Ca(H_2PO_4)_2 (0,01M)]$ системасида жараён боришини ўрганилди ва бу маълумотлар 0,01 М эритмалардаги натижаларни тасдиқлади. Бу марганец сульфатнинг бошланғич ҳолатидан қатъий назар унга монокальцийфосфатдан оз миқдорда қўшилганда ҳам эритманинг таркибида ўзгариш кузатилади.

Бешинчи боб, **“Таркибида марганец тутувчи бойитилган суперфосфат олиш технологиясини ишлаб чиқиш”** деб номланиб, марганец билан бойитилган суперфосфат олиш жараёнига технологик параметрларнинг таъсирини ўрганишга бағишланган.

Микроэлементли ўғитлар ишлаб чиқариш муаммосининг муваффақиятли ривожланиши микроэлементларни ўз ичига олган хом ашёнинг оқилона манбаларини излаш билан боғлиқдир. Шу муносабат билан марганец билан бойитилган суперфосфатларни олиш учун никотин кислота ишлаб чиқариш чиқиндилари - пиролюзит (60-65% MnO_2), (5,3-5,8% MnO_2) фосфат шлаклари, (48-56% MnO_2) марганец рудаси, 6-14% MnO_2 капролактамни перманганатли тозалаш чиқиндилари (КПТЧ) ишлатилган.

24,8% P_2O_5 , 40% CaO , 3,08% MgO , 1,04% Al_2O_3 , 1,0% Fe_2O_3 , 6,0% CO_2 таркибли Каратоғ фосфоритларининг сульфат ва фосфат кислоталари аралашмаси билан парчаланишини ўрганиш бўйича тажрибалар ўтказилди. Сульфат кислота истеъмоли монокальцийфосфат ишлаб чиқаришда бўлгани каби, кальций сульфат, магний сульфат, темир ва алюминий сульфатлар ҳосил бўлиши учун ҳисоблаб чиқилган. Бунинг учун реакторга олдиндан белгиланган миқдорда 15% сульфат кислота ва 5% гидразин ёки натрий сульфит қуйилди, аралашмани 85 °С гача қиздирилди ва таркибида марганец бўлган чиқиндидан Қ:С = 1:10 нисбатига риоя қилган ҳолда киритилди ва 30 дақиқа давомида аралаштирилди. Олинган марганецли 70,0% сульфат кислотаси эритмасини стехиометрик умумий меъёрга риоя қилган ҳолда фосфоритни 20% ёки 30% стехиометрик парчаланишига боғлиқ равишда 21% ЭФК киритилди.

Каратоғ фосфоритининг марганец ўз ичига олган чиқиндилар билан кислоталар аралашмасида фосфор хом ашёсининг юқори даражада парчаланиши оқим схемаси бўйича юқори тезликда давом этиши аниқланди, бу қисқа вақт ичида (2 соат) ярим маҳсулотни олиш имконини

беради. Кислотали бўтқаларни нейтраллаш газсимон аммиак билан амалга оширилди. Бўтқа, шунингдек тайёр маҳсулот азот, фосфор ва марганец учун таҳлил қилинди. 7-жадвалда ЭФК нинг юқори меъёрининг марганецни ўз ичига олган бойитилган суперфосфатнинг кимёвий таркибига таъсири тўғрисида олинган маълумотлар кўрсатилган.

7 - Жадвал

Ортиқча ЭФК нормасининг суперфосфат билан бойитилган марганец таркибидаги кимёвий таркибига таъсири

№	ЭФК меёри, %	рН	N, %	Марганец, %			P ₂ O ₅ , %			$\frac{P_2O_{5\text{ўзл.}}}{P_2O_{5\text{умум.}}} \times 100$,	$\frac{P_2O_{5\text{с.э}}}{P_2O_{5\text{умум.}}} \times 100$,
				Умум	Ўзл.	Сув.	Умум.	Ўзл.	Сув.		
Марганецсиз бойитилган суперфосфат											
1.	20	3,12	3,18	-	-	-	21,34	20,09	19,74	94,15	92,51
2.	30	3,45	3,48	-	-	-	25,27	24,33	21,11	96,28	83,52
Никотин кислотаси чиқиндиси киритилган											
3.	20	3,15	3,21	0,51	0,51	0,89	21,17	20,15	19,81	95,18	93,57
4.	30	3,30	3,36	0,51	0,51	0,47	25,07	24,39	21,17	97,29	84,44
КПТЧ киритилган											
5.	20	3,19	3,27	0,48	0,48	0,47	20,49	19,52	19,17	95,26	93,55
6.	30	3,52	3,56	0,48	0,48	0,45	24,26	23,39	20,17	96,41	83,14
Руда киритилган											
7.	20	3,08	3,01	0,50	0,50	0,46	21,13	20,12	19,77	95,22	93,56
8.	30	3,48	3,49	0,50	0,50	0,45	25,02	24,11	20,89	96,36	83,49

Жадвалдан кўришиб турибдики, бойитилган суперфосфатнинг кислотали бўтқаси аммиак гази билан рН 3,1-3,5 гача нейтралланганда, P₂O₅ нинг ўзлашувчан шакллари йўқолмайди ва уларнинг таркиби 19,52-24,39% ни ташкил қилади. P₂O₅ нинг умумий шаклининг миқдори марганец ўз ичига олган чиқиндиларнинг эрувчан миқдори ортиши билан камаяди.

Бойитилган суперфосфат олиш жараёнига марганецни ўз ичига олган чиқиндиларни киритиш P₂O₅ нинг ўзлашувчан бўладиган шакллари улушини бироз оширади. P₂O₅ нинг сувда эрийдиган шакларининг миқдори рН га боғлиқ ҳолда бироз ўзгаради. рН нинг ошиши P₂O₅ нинг сувда эрийдиган шаклининг шаклини камайтиради.

ЭФК киритилиш меёридан қатъий назар марганец таркиби бутунлай ўзлашувчан ҳолатда сақланади. рН 3,1-3,5 да марганецнинг сувда эрийдиган шакли бироз пасаяди, унинг миқдори микроэлемент киритилган миқдорининг 10% дан ошмайди.

Марганецни бойитилган суперфосфат таркибига киритиш нафақат ўғитнинг кимёвий таркибидаги ўзгаришларга олиб келиши, балки суперфосфатнинг физик-кимёвий ва тижорат хусусиятларига ҳам таъсир қилиши мумкин. Шунинг учун таққослаш учун марганец ва микроэлементсиз ўғитлар бўлган бойитилган суперфосфат гранулаларининг гигроскопиклигини, сорбцион намлик қобилятини ва мустаҳкамлигини аниқлаш бўйича тадқиқотлар ўтказилди. Аммиакли

бойитилган суперфосфатнинг физик-кимёвий хусусиятлари тўғрисида олинган маълумотлар 8-жадвалда келтирилган. Жадвалдан кўриниб турибдики, марганец таркибидаги чиқиндиларни тайёр ўғитга 0,5% Mn микдориди киритиш бойитилган суперфосфатнинг физик-кимёвий хусусиятларига деярли таъсир қилмайди. Гигроскопик нуқта 48,83-52,05% ичида қолади ва аммонизация даражаси рН га кўпроқ боғлиқ бўлади.

8-жадвал

Марганецни ўз таркибига олган бойитилган суперфосфатнинг физик-кимёвий хусусиятлари

№	рН	P ₂ O ₅ ,%	Гигроскопик нуқта, %	Намлик, % H ₂ O		Гранулалар мустаҳкамлиги, кгс/см ²
				62,0	81,5	
Марганецсиз бойитилган суперфосфат						
1.	3,12	21,34	69,12	3,69	4,51	21,88
2.	3,45	25,27	71,54	0,39	3,18	22,48
Никотин кислотаси киритилган						
3.	3,15	21,17	69,69	3,01	3,27	22,61
4.	3,30	25,07	71,16	0,95	3,55	23,52
КПТЧ киритилган						
5.	3,19	20,49	70,45	2,53	4,05	23,10
6.	3,52	24,46	72,05	0,78	3,54	24,33
Руда киритилган						
7.	3,08	21,13	68,83	4,21	4,73	22,10
8.	3,48	25,02	71,76	0,66	3,29	24,13

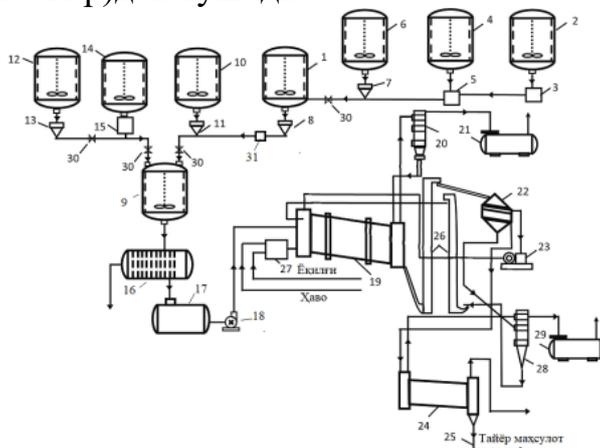
62,0 ва 81,5% ҳавонинг нисбий намлигида олинган бойитилган суперфосфат намуналарининг намлик сифими ҳам рН нинг юқори даражасида 4 та ўғит намуналарининг намлик сифими ҳам юқори эканлигини кўрсатди.

Шундай қилиб, рН 3,48 да нисбий намлик 62,0% ва 81,5% бўлганда, руда шаклида марганец кўшилиши билан бойитилган суперфосфатнинг намлик сифими мос равишда 4,21% ва 4,73% ни, рН 3,48 да эса 0,66% ва 3,29% ни ташкил қилади. Буни аммонизация пайтида кислотали суперфосфат таркибидаги эркин фосфат кислотаси нейтраланиши билан изоҳлаш мумкин, бу эса суперфосфатнинг сорбцион намлик сифимининг кескин пасайишига олиб келади.

Пружинали тарозилар ёрдамида суперфосфат намуналари гранулаларининг кучини ўрганиш шуни кўрсатадики, микроэлементларнинг мавжудлиги бойитилган суперфосфат гранулаларининг мустаҳкамлигига сезиларли таъсир кўрсатмайди.

Олинган натижалар асосида марганец таркибли бойитилган суперфосфат ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси ишлаб чиқилган. 4-расмда марганец таркибли бойитилган суперфосфат ишлаб чиқаришнинг асосий технологик схемаси кўрсатилган. Реактор(1-тасвир)га 15%ли сульфат кислота сифим(2-тасвир)дан тақсимлагич(3-тасвир) орқали берилади, бункер(4-тасвир)дан меёрлагич(5-тасвир) орқали марганец

таркибли чиқинди тушади, реакторда Қ:С=1:10, 85°C ҳарорат, 30 дақиқа аралаштиришга амал қилган ҳолда, сиғим(6-тасвир)дан меёрлагич(7-тасвир) орқали натрий сульфит ёки гидразин берилади. Ҳосил бўлган ювилган марганецли эритма реактордан (1-тасвир) меёрлагич (8-тасвир)орқали реактор(9-тасвир)га тушади, у ерга концентранган сульфат кислота сиғим(10-тасвир)дан тушади.



4-расм. Марганец таркибли бойитилган суперфосфат олишнинг технологик схемаси: 1,9-реактор; 2,6,10,12-контейнер; 3,5,7,8,11,13,15-меёрлагич; 4-бункер; 14-бункер; 16-аммонизатор; 17-оралиқ контейнер; 18-насос; 19-БГҚ; 20-циклон; 21,29-скруббер; 22-майдалагич; 23-майдалагич; 24-гранулаларни совутгич; 25-конвейер; 26-элеватор; 27-иситгич; 28-циклон; 30-клапан; 30-фильтр.

Тақсимлагич(1-тасвир) орқали бункер(12-тасвир)дан тақсимлагич(13-тасвир) орқали фосфат хом-ашёси берилади, сиғим(14-тасвир)дан меёрлагич(15-тасвир) орқали ЭФК тушади. Вақт давомийлиги охирлагач парчаланган пульпа (поз.9) реактордан аммонизатор(16-тасвир) га тушади. Аммонизацияланган бўтқа оралиқ сиғим(17-тасвир)га тушади ва насос(18-тасвир) билан барабанли донадорлагичнинг форсункаси(19-тасвир)га узатилади, у ерга бир вақтда колорифер(27-тасвир)дан иссиқ ҳаво юборилади. БГҚ дан суперфосфат элакка киради. Катта фракция майдалагичга киради ва элакка қайтади. Тайёр маҳсулот омборга келади ва истеъмолчиларга юборилади.

ХУЛОСАЛАР

Диссертация ишини бажаришда олинган асосий илмий натижалари қуйдагилар ҳисобланади:

1. Никотин кислотаси, капролактама, фосфат шлаклари ва марганец таркибли руда саноат чиқиндиларидан Қоратоғ фосфоритларидан сульфат ва экстракцион фосфат кислотаси эритмалари билан марганец микроэлементини олиш ҳолатига турли технологик параметрларнинг таъсири ўрганилди. Қайтарувчи воситалар натрий сульфит, оксалат кислотаси, гидразин ва жараённинг ҳарорати марганецни ажратиш олиш жараёнига сезиларли таъсир кўрсатиши аниқланди. 99,0% дан ошадиган марганецни максимал даражада ажратиш олиш учун мақбул шартлар аниқланди.

2. Биринчи марта қиёсий ҳисоблаш усуллари билан фойдаланган ҳолда

марганец фосфатларининг стандарт энтальпияси, энтропияси ва иссиқлик сиғими қийматлари аниқланди ва термодинамик ҳисоб-китоблар шуни кўрсатдики, бойитилган суперфосфат олиш шароитида марганецнинг оддий фосфатлари ҳосил бўлиши мумкин.

3. Марганец сульфатнинг бойитилган суперфосфатнинг асосий таркибий қисмлари билан изомолар серияли усулда суюлтирилган 0,01 М эритмаларда ўзаро таъсирини ўрганилди. Электр ўтказувчанлиги, рН, қовушқоқлик ва зичликдаги ўзгаришлар компонентларнинг моляр нисбатида экстремал қийматларга эга эканлиги кўрсатилган. Юқори концентранган эритмалардан 1:9 моляр нисбатда чўкиндида кальций сульфатнинг дигидрати ва марганец гидрофосфат ҳосил бўлишини кўрсатди, бу монокальций фосфат гидролизини ва кальций гидрофосфатнинг марганец сульфат билан марганец гидрофосфат ҳосил бўлиши билан ўзаро таъсирини кўрсатади.

4. Марганецли бойитилган суперфосфатнинг кимёвий таркиби, физик-кимёвий ва тижорат хусусиятларига таъсири ўрганилди ва ўғит вазнининг 0,5% миқдорида марганецнинг киритилиши бойитилган суперфосфат хусусиятларининг ўзгаришига сезиларли таъсир кўрсатмаслиги аниқланди.

5. Саноат чиқиндиси бўлган никотин кислота, капролактама, фосфат шлаклари ва таркибида марганец тутувчи руда ёрдамида бойитилган суперфосфат ишлаб чиқариш усуллари ўрганилди. Микроэлементларнинг физик-кимёвий ва механик хусусиятларга таъсири аниқланди. Саноат чиқиндилари никотин кислотаси, капролактама, фосфат шлак ва таркибида марганец тутувчи рудалардан фойдаланилганда бойитилган суперфосфатнинг гранулалар мустаҳкамлиги 1,2-1,8 кгс/см²га ошиши, айрим намуналарда гигроскопиклик нуқтасининг 70,45-72,05% га ортиши кузатилди.

6. Марганец билан бойитилган суперфосфат ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси ишлаб чиқилган. “Олмалик кон-металлургия комбинати” АЖ НМ ва ҚҚ ИИБ (“Нодир металлар ва қаттиқ қотишмалар ишлаб чиқариш бўйича илмий ишлаб чиқариш бирлашмаси”)да тажриба синов ишлаб чиқариш жиҳозида Каратоғ фосфорити ва металлургия саноати чиқиндилари фосфат шлаки асосида 1000 кг бойитилган суперфосфатнинг синов партияси ишлаб чиқарилган. Ўғит гигроскопик эмас, гранулаларнинг мустаҳкамлиги, 23,10-24,33 кгс/см², сочилувчанлиги 100%.

7. Ўзбекистон Республикаси “Наслчилик, уруғчилик ва пахта етиштириш агротехнологияси илмий-тадқиқот институти” Наманган филиали томонидан ўтказилган агрокимёвий синовлар марганецли ўғитлар билан бойитилган суперфосфатнинг пахтанинг вилт билан касалланишни 15-16% га камайиши ва пахта хомашёси ҳосилдорлигини оширишда юқори самарадорлигини кўрсатди. Микроэлементлари бўлмаган ўғитларга нисбатан микроэлементлари бўлган ўғитлар ҳосилдорлигининг ошиши 2-3 ц/га тенг. Шу билан бирга, иқтисодий самара гектарига 648,64 минг сўмга тенг.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
DSc.03/29.08. 2023.К/Т.66.02 ПРИ НАМАНГАНСКОМ ИНЖЕНЕРНО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

**НАМАНГАНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ
НАМАНГАНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ**

ИСАКОВА ОЙГУЛ МАДАМИНЖОНОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ОБОГАЩЕННОГО
СУПЕРФОСФАТА**

02.00.13-Технология неорганических веществ и материалов на их основе
(технические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ ПО
ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ (PhD)**

Наманган – 2024

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована под номером В2023.1.PhD/Т3437 в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан.

Диссертационная работа выполнена в Наманганском инженерно-технологическом и в Наманганском инженерно-строительном институтах.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного семинара и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель:

Тураев Зокиржон

доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Хамдамова Шохид Шерзодовна

доктор технических наук, профессор

Алимов Умарбек Кадырбергенович

доктор технических наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация:

Термизский государственный университет

Защита состоится «___» _____ 2024 г. в « 10 » часов на заседании Научного совета **DSc.03/29.08.2023.К/Т.66.02** при Наманганском инженерно-технологическом институте по адресу: 160115, г. Наманган, ул. Косонсой, 7, Тел: (0569) 228-76-71, Факс: (0569) 228-76-71; e-mail: niei_info@edu.uz.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Наманганского инженерно-технологического института за № ____, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (160115, г. Наманган, ул. Косонсой, 7. Тел: (0569) 228-76-71, Факс: (0569) 228-76-71).

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2024 года.

(реестр протокола рассылки №__ от «__» _____ 2024 года).

О.К. Эргашев

Председатель научного совета по присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

Д.Ш. Шеркузиев

Учёный секретарь научного совета по присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

А.С. Боймирзаев

Председатель научного семинара при научном совете по присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии(PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. С сокращением пригодных для земледелия почв и увеличением населения планеты во всем мире, обеспечение продуктами питания становится первостепенной задачей. При этом внедрение в сельскохозяйственную практику интенсивных технологий и необходимость улучшения качества сельскохозяйственной продукции являются основными направлениями повышения урожайности. К их числу относятся и обеспечение агропромышленного производства эффективными минеральными удобрениями, средствами защиты растений, стимуляторами роста и развития растений, микроэлементными удобрениями. Для этой цели важно расширить и использовать ассортимент комплексных микроудобрений для правильного развития растений и повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

На сегодняшний день в мире, в целях дальнейшего повышения урожайности сельскохозяйственных культур, проводятся научно-исследовательские работы по получению удобрений, содержащих не только азот, фосфор и калий, но и ряд микроэлементов. В этом аспекте особое внимание уделяется к разработке эффективных методов получения одиарных фосфорных удобрений с микроэлементами; обоснованию поведению используемых солей микроэлементов, катализаторов, промежуточных продуктов и отходов цветной металлургии в условиях производства удобрений и их влияние на физико-химические свойства готового продукта; созданию технологии производства одиарных фосфорных удобрений с микроэлементами с использованием вторичного микроэлементного сырья.

Интенсивное развитие производства удобрений в нашей республике, создание новых технологий производства служат увеличению конкурентоспособной продукции и ее количества. При этом достигнуты научные и практические результаты по использованию вторичных ресурсов промышленности при производстве микроудобрений. В третьем направлении стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы отмечены важные задачи, направленные на «... продолжение реализации промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики, увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте и роста объёма производства промышленной продукции в 1,4 раза»². В связи с этим, использование отходов химической промышленности и природного сырья в качестве источников микроэлементов при производстве удобрений, разработка эффективных методов получения одиарных фосфорных удобрений с микроэлементами, изучение поведения солей микроэлементов, продукция промышленности и цветной металлургии, отходы химической промышленности в условиях производства удобрений имеют большое значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит реализации задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

№ УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» и в Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», № ПП-4937 от 28 Декабря 2020 года «О мерах по реализации инвестиционной программы Республики Узбекистан на 2021-2023 годы», № ПП-4992 от 13 февраля 2021 года «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью», а также в других нормативных правовых документах, связанных с данной деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением VII этапа развития науки и технологии республики - «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Исследованиями по производству микроэлементсодержащих удобрений из различных солей и промышленных отходов, содержащих микроэлементы, занимались Набиев М.Н, Федюшкин Б.Ф., Тухтаев С., Осичкина Р.Г., Маннанова Р.А., Адылова М.Р., Усманов И.И., Таджиев С.М., Шамшидинов И.Т., Гумбатов М.О. и др.

Исследования Каталымова М. В., Пейве Я.В., Анспок П. И., Vortels Н., Viets E. G, Потатуевой Ю.А., Шегрова Л.Н. направлены, в основном, на получение различных соединений микроэлементов, изучению их характеристик, установлению норм внесения микроэлементов для основного внесения в почву, предпосевной обработки семян, некорневой подкормки растений, разработке научно-обоснованных рекомендаций по их применению для различных сельскохозяйственных культур и типов почв, расширению сырьевой базы микроэлементов и их классификации.

Разработанные способы использования микроэлементов путем тукосмещения не эффективны с агрохимической точки зрения, так как микроэлементы распределяются в почве неравномерно, находясь в водорастворимой форме вымываются поливной водой, загрязняя водоемы. В связи с этим необходимы глубокие физико-химические исследования поведения микроэлементов в сложных системах, содержащих компоненты минеральных удобрений, расширить фундаментальные и прикладные исследования по производству новых видов удобрений с микроэлементами.

Связь диссертационного исследования с научными планами высшего или научно-исследовательского учреждения, в котором выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнено по плану научно-исследовательских работ №АЛ-692205622 Наманганского инженерно-технологического института в рамках практического проекта на тему: «Разработка технологии производства азотно-кальциевых жидких удобрений для переработки техногенных отходов, образующихся при обогащении фосфоритов Центральных Кызылкумов и использования в засоленных почвах» (2023-2025 гг.).

Целью исследования является разработка технологии одинарного фосфорного удобрения – обогащенного суперфосфата из фосфоритов Каратау с использованием сульфата марганца, отходов промышленности и марганецсодержащей руды.

Задачи исследования:

исследование влияния технологических параметров на степень извлечения марганца из марганецсодержащего сырья;

определение значений стандартной энтальпии, энтропии и теплоемкости фосфатов марганца сравнительными методами расчета и установление возможности протекания реакций между сульфатом марганца и основным компонентом обогащенного суперфосфата и фосфорной кислотой;

изучение взаимодействия сульфата марганца с дигидрофосфатом кальция в разбавленных растворах;

физико-химические исследования соединений марганца, образующихся при получении обогащенного суперфосфата;

исследование влияния марганецсодержащих растворов серной и фосфорной кислот на процесс разложения фосфоритов Каратау;

разработка технологической схемы и составление схемы материальных потоков и материального баланса получения обогащенного суперфосфата содержащего марганец;

оценка экономической эффективности производства и применения обогащенного суперфосфата, содержащего марганец.

Объектами исследования взяты фосфориты Каратау и ЭФК на их основе, серная кислота, газообразный аммиак, соединения марганца, отходы производства капролактама и никотиновой кислоты, шлак металлургического производства, марганцевая руда, обогащенный суперфосфат.

Предметом исследования является изучение технологии получения обогащенного суперфосфата, процесса извлечения марганца из отходов производства и природного сырья.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы химические и физико-химические методы анализа (рентгенографический, термогравиметрический, дифференциально-термический, элементный анализ, спектрофотометрия, комплексонометрия, ИК-спектроскопия, электронно-микроскопическое сканирование) и традиционные методы исследования технологии извлечения микроэлементов.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

установлены оптимальные технологические параметры извлечения марганца растворами серной, фосфорной кислот из промышленных отходов и природного сырья;

впервые определены различными методами термодинамические характеристики фосфатов марганца и установлена возможность образования дигидро- и гидрофосфатов марганца при взаимодействии сульфата марганца с фосфорной кислотой и монокальцийфосфатом;

доказано, что сульфат марганца взаимодействует с компонентами обогащенного суперфосфата с образованием соединений $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $Mn(H_2PO_4)_2$, $MnHPO_4$;

установлено, что взаимодействие сульфата марганца с монокальцийфосфатом в водных растворах протекает с гидролизом монокальцийфосфата и образованием дигидрата сульфата кальция и гидрофосфата марганца;

доказано повышение степени разложения фосфатного сырья при получении обогащенного суперфосфата с использованием сульфата марганца в следствии повышения градиента концентрации по иону кальция в растворе.

Практические результаты исследования:

установлена возможность вовлечения в производство обогащенного суперфосфата отходов промышленности, природного марганецсодержащего сырья путем извлечения марганца растворами серной и фосфорной кислот в присутствии сульфита натрия или гидразина;

разработано техническое решение, позволяющее максимально извлекать марганец из промышленных отходов и природного сырья растворами серной и фосфорной кислот путем дополнительного введения сульфита натрия или гидразина;

разработана технология получения обогащенного суперфосфата путем разложения фосфатного сырья марганецсодержащей серной или фосфорной кислотами.

Достоверность результатов исследования. Это подтверждается такими методами, как ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, термодинамические расчеты, результатами экспериментов, а также актами по внедрении и агрохимическими испытаниями.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в том, что она заложила научные основы для получения важных для экономики страны продукции – обогащенного суперфосфата, на основе фосфоритов Каратау со сложными питательными элементами, содержащего марганец с использованием марганецсодержащих отходов и природных материалов.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке технологии извлечения марганца из промышленных отходов и природных минералов, технологии получения одинарного фосфорного удобрения – обогащенного суперфосфата, содержащего марганец, апробации разработанной технологии в опытно-промышленных условиях с выпуском опытной партии удобрения.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов исследований по извлечению марганца из промышленных отходов и природного сырья:

технология извлечения марганца из марганцевого руд рудника Дауташ включена в перечень перспективных разработок АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» рассчитанные на 2024-2027 годы (справка №61-63-

412 АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» от 1 декабря 2023 года). В результате создается возможность повысить степень извлечения марганца в кислые растворы до 99,8%;

технология получения марганцево-обогащенного суперфосфата на основе Каратауских фосфоритов с использованием фосфатных шлаков металлургического производства включена в перечень перспективных разработок АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» на 2024-2027 годы (справка № 61-63-412 АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» от 1 декабря 2023 года). В результате использование отходов металлургического производства позволяет получить обогащенный суперфосфат с содержанием 23,5% $P_2O_{5\text{общего}}$, 22-24% $P_2O_{5\text{усвояемого}}$, 18-20% $P_2O_{5\text{водного}}$ и 1,31% марганца эффективного для сельского хозяйства.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были доложены и обсуждены на 6 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, из них 5 научные статьи, в том числе 2 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложений. Объем диссертации составляет 125 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведения исследований по теме, сформулированы цель и задачи исследования, показано соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике, излагаются научная новизна и практические результаты исследований, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, приводятся сведения о структуре диссертации и опубликованных работах.

В первой главе диссертации «**Современное состояние производства и применения удобрений с микроэлементами**» изложена роль микроэлементов в жизнедеятельности растений, их содержании в почвах, поведении в составе одинарных фосфорных и сложных азотно-фосфорных удобрений, состоянии производств удобрений с микроэлементами, способах их получения. На основе критического анализа литературных источников сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава диссертации «**Характеристика сырья и методов физико-химического исследования экспериментальных образцов**» посвящена характеристике марганецсодержащих отходов промышленности и природной руды, использованных кислот, химических веществах, а также методике проведения химических анализов и физико-химических исследований.

Третья глава «Исследование процесса извлечения марганца из марганцевой руды и марганецсодержащих отходов» посвящена изучению процесса извлечения марганца из промышленных отходов производства никотиновой кислоты, капролактама, фосфатного шлака и природной марганецсодержащей руды месторождения Дауташ.

Изучением влияния концентрации серной кислоты от 5% до 93%, температуры 25 и 85°C, Т : Ж= 1 : 10 и продолжительности процесса 30 минут установлено, что степень извлечения марганца из отхода производства никотиновой кислоты – пиролюзита (63,5% MnO₂, 3,2% K₂O, 0,35% соли никотиновой кислоты) в растворы 5-30% серной кислоты не превышает 2,9% при температуре 25°C и 7,1% при температуре 85°C, тогда как при 40 и 60% концентрации кислоты она повышается до 3,1% и 8,5% при 25°C и до 7,3% и 30,1% при 85°C, соответственно. Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты от 60 до 93% ведет к снижению степени извлечения марганца до 3,5% при 25°C и до 10,8% при 85°C (Рис. 1). Исследования по извлечению марганца из отхода никотиновой кислоты экстракционной фосфорной кислотой показали,

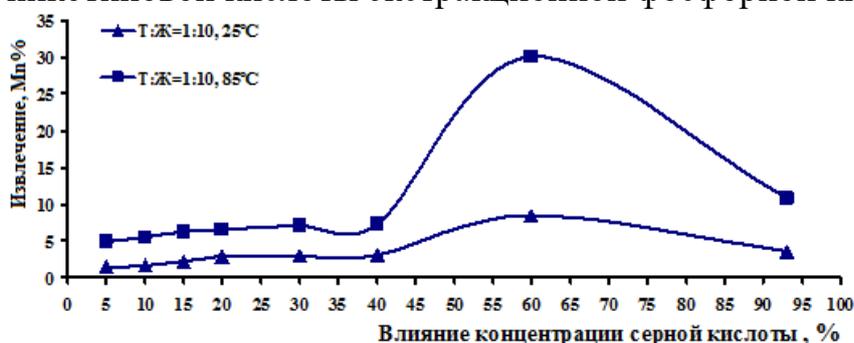
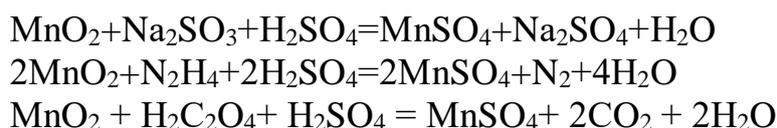


Рис. 1. Извлечение марганца в растворы серной кислоты в зависимости от концентрации и температуры

что с изменением Т:Ж от 1:5 до 1:20 при температуре 85°C и продолжительности процесса извлечения 10 минут степень перехода марганца из пиролюзита возрастает с 6,3% до 16,7%.

Как видно из полученных данных степень извлечения марганца очень низкая. Низкая степень извлечения и на других источниках марганца как в растворы серной и фосфорной кислот. Для повышения степени извлечения марганца из отхода никотиновой кислоты в растворы серной и экстракционной фосфорной кислоты использовали в качестве восстановителей сульфит натрия, щавелевая кислота и гидразин. Исходя из окислительно-восстановительных потенциалов, можно было предположить, что сульфит натрия ($E_0 = +0,17В$), щавелевая кислота и гидразин ($E_0 = +1,0В$) будут восстанавливать двуокись марганца ($E_0 = +1,23 В$) с образованием растворимого соединения двухвалентного марганца:



Изучено влияние концентрации гидразина в реакционной смеси (0,5-5%) на степень извлечения марганца из отхода производства никотиновой кислоты в 15%, 40% и 50% растворы серной кислоты.

С увеличением концентрации кислоты степень перехода марганца в раствор снижается. Так, в присутствии 3,3% гидразина извлечение микроэлемента в 15%,

40% и 50% растворы серной кислоты составляет 91,2, 49,0 и 27,6% соответственно. При оптимальных условиях (Т: Ж=1:10, температура 85°C, концентрация восстановителя 4-4,5%) из отхода производства никотиновой кислоты переходит до 99% марганца в 15% серную кислоту.

Влияние концентрации сульфита натрия и гидразина на извлечение марганца из отходов в экстракционную фосфорную кислоту изучено при Т: Ж=1:10 и температуре 85°C. С увеличением восстановителей степень перехода микроэлемента в ЭФК возрастает. Так, в присутствии 1,8-5% сульфита натрия и гидразина извлечение марганца из отхода производства никотиновой кислоты в ЭФК возросла до 82,5-84,6%. (рис.2.) Для работы использовали также марганцевый концентрат состава (масс. %): Mn-52,2, SiO₂-9,1, MgO-1,2, CaO-4,5, K₂O- 0,2, Fe₂O₃-2,2, Na₂O -0,1, Al₂O₃-1,2, P - 0,012-0,016, S-0,01%, влага - 7,1. Изучено влияние концентрации щавелевой кислоты в реакционной смеси на степени извлечения марганца из руды 15% ным раствором серной кислоты при Т: Ж=1:10, продолжительности 30 мин., температуре 85°C.

Установлено, что с повышением концентрации щавелевой кислоты от 1,8% до 4,3% степень извлечения микроэлемента возрастает от 54,7 до 84,5%, что в 2-3

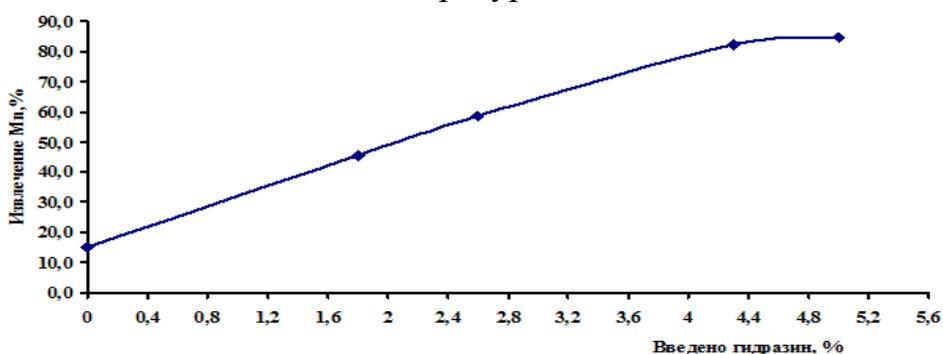


Рис. 2. Степень извлечения марганца в ЭФК в присутствии гидразина

раза выше, чем в опытах без добавки. При оптимальных условиях (15%-ный раствор серной кислоты, Т: Ж=1:20, концентрация щавелевой кислоты в реакционной смеси 4,3%, температура 85°C) степень перехода марганца достигает 99,8% (таблица 1).

Таблица 1

Извлечение марганца из руды растворами серной кислоты в присутствии щавелевой кислоты

№№ п/п	Концентрации щавелевой кислоты, %	Степень извлечения Mn, %	Условия проведения опыта
1.	-	29,4	15% раствор серной кислоты, Т:Ж=1:10, время 30 мин., температура 85°C.
2.	1,8	54,7	
3.	2,6	68,6	
4.	4,3	84,5	
5.	-	29,4	15% раствор серной кислоты, Т: Ж=1:20 Время 30 мин., температура 85°C.
6.	1,8	71,7	
7.	2,6	95,6	
8.	4,3	99,8	

Изучено влияние концентрации щавелевой кислоты и установлено, что с повышением концентрации щавелевой кислоты от 1,8 до 4,3% степень извлечения микроэлемента в ЭФК возрастает от 19,5 до 100,0% [Таблица 2].

Производство капролактама сопровождается образованием ряда отходов, являющихся фактически вторичными материальными ресурсами. Образцы отхода капролактама, отобранные в различных местах шлам накопителя содержали в среднем (масс. %): 12,2 MnO₂, 52, 2 капролактама, 22,2 инфузорной земли. Капролактама хорошо растворяется в воде. Поэтому изучено процесс отмывки капролактама из ОПОК (отход перманганатной очистки капролактама).

Таблица 2

Влияние щавелевой кислоты на степень извлечения марганца экстракционной фосфорной кислотой из руды при 85°С

Концентрация щавелевой кислоты, %	Степень извлечения марганца, %	Условия проведения опыта
-	16,3	Т: Ж=1:10 Время 10 минут
1,8	54,7	
2,6	66,3	
4,3	84,5	
-	19,5	Т: Ж=1:20 Время 10 минут
1,8	95,6	
2,6	99,2	
4,3	100	

Исследования проводили при температуре 85°С, Т: Ж=1:(1, 2, 3) и времени перемешивания 5, 10, 15 и 30 минут. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние соотношения твердой и жидкой фазы, продолжительности процесса на степень отмывки ОПОК от капролактама

№ п/п	Факторы	Степень отмывки, %	Условия проведения опыта
Влияние Т : Ж			
1	1:1	89,7	Т = 15 мин
2	1:2	98,9	
3	1:3	99,0	
Влияние продолжительности процесса			
4	5	98,9	Т: Ж = 1:2
5	10	98,9	
6	15	99,0	
7	30	99,2	

Как видно из таблицы-3 капролактама легко отмывается из отхода горячей водой при Т: Ж=1:2 и продолжительности процесса перемешивания 30 минут.

Изучено влияние концентрации сульфита натрия и гидразина на извлечение марганца из промытого отхода в растворы серной кислоты и ЭФК при 85°С и Т: Ж=1:10 (таблица 4). С повышением концентрации восстановителей в реакционной смеси от 1,8 до 5% извлечение марганца возрастает. В присутствии сульфита натрия в 15% раствор серной кислоты из ОПОК переходит до 65,1% марганца. В этих же условиях извлечение микроэлемента под влиянием гидразина увеличивается с 23,5% до 85,6%.

Таблица 4

Степень извлечения марганца в ЭФК в присутствии сульфита натрия и гидразина

№ п/п	Факторы	Степень извлечение Mn, %	Условия проведения опыта
Введено сульфит натрия, %			
1.	-	15,2	Т: Ж=1:10. Время 10 мин, температура 85°С
2.	1,8	41,8	
3.	2,6	53,3	
4.	4,3	62,2	
5.	5,0	65,1	
Введено гидразин, %			
6.	-	15,2	Т: Ж=1:10, время 10 мин., температура 85°С
7.	1,8	23,5	
8.	2,6	62,6	
9.	4,3	82,2	
10	5,0	85,6	

Четвертая глава «Исследование поведения марганца в условиях получения фосфорсодержащих удобрений» посвящена изучению термодинамических характеристик фосфатов марганца, их поведению в условиях получения одинарных фосфорных удобрений.

В основе процессов получения фосфорных удобрений с микроэлементами лежат реакции взаимодействия различных солей микроэлементов с ортофосфорной, серной кислотами и их солями, в результате которых могут образоваться различные соединения фосфатов микроэлементов.

В литературе недостаточно освещены вопросы теории происходящих процессов и крайне недостаточно сведений по их термодинамике. Причиной этого недостатка является крайняя скудность сведений по термодинамике фосфатов микроэлементов. Поэтому мы поставили перед собой цель изучить термодинамические свойства некоторых соединений марганца. Для оценки термодинамических свойств мы применили сравнительные методы расчета, взяв за основу известные, экспериментально найденные значения стандартных теплот образования и энтропии фосфатов кальция.

Стандартная теплота образования определялась методом М. Г. Карапетьянца и «константы разности». Принцип Бергло был использован для расчета стандартной энтропии фосфатов марганца, согласно которому мерой химического сродства является теплота реакции, а также методом М.Х.Карапетьянца и системы ионных энтропийных инкрементов Келли найдены стандартные энтропии фосфатов марганца.

Термодинамические константы, полученные различными методами, согласуется между собой. Теплоемкость фосфатов микроэлементов определили по методу Н.А.Ландия, позволяющему рассчитывать высокотемпературные теплоемкости веществ по величине их стандартной энтропии.

Определив значения энтальпий, энтропий и теплоемкостей фосфатов марганца провели термодинамические расчеты возможности взаимодействия сульфатных солей марганца с фосфорной кислотой, дигидро- и гидрофосфатом аммония, дигидрофосфатом кальция (Таблица 5).

Таблица 5

Результаты расчета энтальпии фосфатов марганца

Соединение	H° ₂₉₈₅ кДж/моль	
	По методу Карапетьянца	По методу «постоянства разностей»
Mn(H ₂ PO ₄) ₂	2574,49	2809,47
MnHPO ₄	1495,79	1514,91
Mn ₃ (PO ₄) ₂	3738,81	3821,84
Mn ₂ P ₂ O ₇	2967,31	3028,35

Результаты расчетов показали, что при температуре 25°C сульфат марганца взаимодействует с фосфорной кислотой и дигидрофосфатом кальция с образованием гидрофосфата марганца (Таблица 6).

Таблица 6

Результаты химического анализа твердой фазы, образующейся при аммонизации фосфорной кислоты, содержащей марганец

pH пульпы	HPO ₄ ²⁻ , %	Mn ²⁺ , %	NH ₃ , %	Мольное соотношение HPO ₄ ²⁻ : MnO : NH ₃	Твердая фаза
3,3	54,5	35,4	-	1 : 0,98 -	[MnHPO ₄]
3,5	54,1	35,7	-	1 : 1,00 -	
3,7	53,8	35,5	2,8	1 : 1,00 : 0,29	[MnHPO ₄] + [MnNH ₄ PO ₄]
4,0	52,0	35,1	3,2	1 : 1,02 : 0,35	
4,5	51,2	34,7	3,9	1 : 1,02 : 0,43	
4,8	50,05	33,2	6,0	1 : 0,99 : 0,67	
5,3	49,8	32,5	9,0	1 : 0,98 : 1,02	[MnNH ₄ PO ₄]
5,7	49,3	32,5	8,7	1 : 1,00 : 1,00	
6,5	49,6	32,0	8,9	1 : 0,98 : 1,01	

Исследования по аммонизации фосфорной кислоты, содержащей сульфат марганца, показали, что с повышением рН последовательно образуются гидрофосфат марганца, смесь с марганецаммонийфосфатом и марганецаммонийфосфат. Химический анализ твердой фазы, полученной при рН 3,3 – 3,5, показал отсутствие азота и наличие 35,4-35,7% Mn^{2+} и 54,1-54,5% HPO_4^{2-} , что теоретически соответствует соединению $MnHPO_4$ (теоретический состав Mn^{2+} 35,8%, HPO_4^{2-} 54,1%). Результаты химического анализа приведены в таблицах 6. и 7.

В диапазоне рН 3,7-4,8 химический анализ показал наряду с Mn^{2+} и HPO_4^{2-} также наличие 2,8-6,0% NH_3 , что указывает на совместное осаждение двух солей: гидрофосфата марганца и марганецаммонийфосфата.

Химический анализ твердой фазы, полученной при рН 5,3- 6,5 наличие 32,0-32,5% Mn^{2+} , 49,3-49,8% HPO_4^{2-} , и 8,7-9,0% NH_3 , что теоретически соответствует соединению $MnNH_4PO_4$ (теоретический состав Mn^{2+} 35,8%, HPO_4^{2-} 54,1%).

Для физико-химического обоснования поведения сульфата марганца в условиях производства обогащенного суперфосфата изучено взаимодействия сульфата марганца с монокальцийфосфатом методом изомолярных серий в 0,01 М растворах.

На рисунке 3 представлены результаты зависимости изменения рН, вязкости, плотности, показателя преломления света и температуры кристаллизации растворов от соотношения компонентов в системе $[MnSO_4(0,01M)]$ и $[Ca(H_2PO_4)_2(0,01M)]$.

Из рисунка видно, что при введении в 0,01 М раствор 0,001 М раствор монокальцийфосфата происходит изменение состава смеси при соотношении

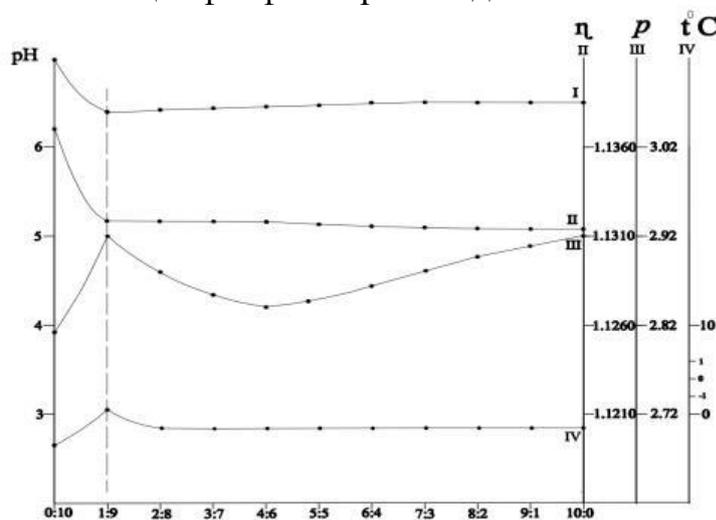


Рис. 3. Изменения физико-химических свойств растворов от соотношения компонентов в системе $[MnSO_4(0,01M)]$ и $[Ca(H_2PO_4)_2(0,01M)]$

$[MnSO_4(0,01M)]:[Ca(H_2PO_4)_2(0,01M)] = 1:9$. Однако, это соотношение не реально для протекания какого-либо взаимодействия в данной системе. В связи с этим изучено изменение свойств растворов в системе $[10\% MnSO_4 + 90\% H_2O]$ и $[Ca(H_2PO_4)_2(0,01M)]$, которое подтвердило данные, полученные с использованием 0,01 М растворов. Это указывает на то, что независимо от исходной концентрации сульфата марганца при

введении незначительного количества монокальцийфосфата протекает изменение состава раствора.

Пятая глава «Разработка технологии получения обогащенного суперфосфата с марганцем» посвящена изучению влияния технологических параметров на процесс получения обогащенного суперфосфата с марганцем.

Успешное развитие проблемы производства микроэлементсодержащих удобрений связано с изысканием рациональных источников сырья, содержащих микроэлементы. В связи с этим, для получения, обогащенного суперфосфатов с марганцем использованы отходы производства никотиновой кислоты - пиролюзит (60-65% MnO_2), фосфат - шлак (5,3-5,8% MnO_2), марганцевая руда (48-56% MnO_2), отход перманганатной очистки капролактама (ОПОК) 6-14 - % MnO_2 .

Проведены опыты по изучению процесса разложения фосфоритов Каратау состава 24,8% P_2O_5 , 40% CaO , 3,08% MgO , 1,04% Al_2O_3 , 1,0% Fe_2O_3 , 6,0% CO_2 смесью серной и фосфорной кислот. Расход серной кислоты рассчитывали на образование монокальцийфосфата, сульфатов кальция, магния, железа и алюминия с учетом выделяющейся фосфорной кислоты, как в производстве простого суперфосфата. Для этого в реактор заливали заданное количество 15% серной кислоты и 5% гидразина или сульфита натрия, нагревали смесь до 85⁰С и вводили отход содержащий марганец, соблюдая соотношение Т: Ж = 1:10, и перемешивали в течение 30 минут. Полученный раствор серной кислоты, содержащей марганец, смешивали с концентрированной серной кислотой, соблюдая ее общую норму, соответствующую 70,0% от стехиометрии, вводили ЭФК, содержащую 21% P_2O_5 в количестве, соответствующем 20% или 30% от стехиометрии на разложение фосфорита.

Установлено, что разложение фосфорита Каратау в смеси кислот с отходами, содержащими марганец, по поточной схеме протекает с большой скоростью, что позволяет за короткий промежуток времени (2 часа) получить полупродукт с высокой степенью разложения фоссырья. Нейтрализацию кислых пульп проводили газообразным аммиаком. Пульпу, а также готовый продукт анализировали на содержание азота, фосфора и марганца.

Таблица 7

Влияние избыточной норма ЭФК на химический состав обогащенных суперфосфатов, содержащих марганец

№	Норма ЭФК, %	рН	N, %	Марганец, %			P_2O_5 , %			$\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}} \times 100$	$\frac{P_2O_{5\text{в.р.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}} \times 100$
				Общ.	Усв.	Водн.	Общ.	Усв.	Водн.		
Обогащенный суперфосфат без марганца											
1.	20	3,12	3,18	-	-	-	21,34	20,09	19,74	94,15	92,51
2.	30	3,45	3,48	-	-	-	25,27	24,33	21,11	96,28	83,52
Введен отход никотиновый кислоты											
3.	20	3,15	3,21	0,51	0,51	0,89	21,17	20,15	19,81	95,18	93,57
4.	30	3,30	3,36	0,51	0,51	0,47	25,07	24,39	21,17	97,29	84,44
Введен ОПОК											
5.	20	3,19	3,27	0,48	0,48	0,47	20,49	19,52	19,17	95,26	93,55
6.	30	3,52	3,56	0,48	0,48	0,45	24,26	23,39	20,17	96,41	83,14
Введена руда											
7.	20	3,08	3,01	0,50	0,50	0,46	21,13	20,12	19,77	95,22	93,56
8.	30	3,48	3,49	0,50	0,50	0,45	25,02	24,11	20,89	96,36	83,49

В таблице 7 приведены полученные данные влияния избыточной нормы ЭФК на химический состав обогащенного суперфосфата, содержащего марганец.

Из таблицы видно, что при нейтрализации кислой пульпы обогащенного суперфосфата газообразным аммиаком до рН 3,1-3,5 потерь усвояемых форм P_2O_5 не наблюдается и их содержания составляет 19,52-24,39%. Содержание общей формы P_2O_5 снижается с увеличением растворимого количества отхода, содержащего марганец.

Введение марганецсодержащих отходов в процесс получения обогащенного суперфосфата незначительно повышает долю усвояемых форм P_2O_5 . Содержание водорастворимых форм P_2O_5 изменяются незначительно и зависят от рН. Повышение рН снижает содержания доли водорастворимой формы P_2O_5 .

Содержание марганца, независимо от нормы, введенной ЭФК, сохраняется полностью в усвояемой форме. Водорастворимая форма марганца при рН 3,1-3,5 несколько снижается, количество которой не превышает 10% от введенного количества микроэлемента.

Введение марганца в состав обогащенного суперфосфата может привести не только к изменениям химического состава удобрения, но и оказать влияние на физико-химические и товарные свойства суперфосфата. Поэтому проведены исследования по установлению гигроскопичности, сарбционнй влагоемкости и прочности гранул обогащенного суперфосфата, содержащего марганец, и удобрения без микроэлемента, для сравнения. Полученные данные физико-химических характеристик аммонизированного обогащенного суперфосфата приведены в таблице 8.

Таблица 8

Физико-химические характеристики обогащенного суперфосфата, содержащего марганец

№	рН	P_2O_5 ,%	Гигроскопическая точка, %	Влагоемкость, % H_2O		Прочность гранул, кг/см ²
				62,0	81,5	
Обогащенный суперфосфат без марганца						
1.	3,12	21,34	69,12	3,69	4,51	21,88
2.	3,45	25,27	71,54	0,39	3,18	22,48
Введен отход производства никотиновой кислоты						
3.	3,15	21,17	69,69	3,01	3,27	22,61
4.	3,30	25,07	71,16	0,95	3,55	23,52
Введен ОПОК						
5.	3,19	20,49	70,45	2,53	4,05	23,10
6.	3,52	24,46	72,05	0,78	3,54	24,33
Введена руда						
7.	3,08	21,13	68,83	4,21	4,73	22,10
8.	3,48	25,02	71,76	0,66	3,29	24,13

Как видно из таблицы введение марганецсодержащих отходов из расчета 0,5 % Mn в готовом удобрении практически не влияет на физико-химические свойства обогащенного суперфосфата. Гигроскопическая точка сохраняется в пределах 48,83-52,05% и более зависима от степени аммонизации, т.е. рН.

Влагоемкость полученных образцов обогащенного суперфосфата при 62,0 и 81,5% относительной влажности воздуха показали также, что влагоемкость 4 образцов удобрений также выше при более высоких рН.

Так, при рН 3,48 влагоемкость обогащенного суперфосфата с добавкой марганца в виде руды составляет 4,21% и 4,73%, соответственно, при относительной влажности 62,10% и 81,5%, а при рН 3,48 составляет 0,66% и 3,29%

Это можно объяснить тем, что при аммонизации свободная фосфорная кислота, содержащаяся в кислом суперфосфате, нейтрализуется, что приводит к резкому снижению сорбционной влагоемкости суперфосфата.

Изучение прочности гранул образцов суперфосфата с помощью пружинных весов показывают, что присутствие микроэлементов не оказывает заметного влияния на прочность гранул обогащенного суперфосфата.

На основе полученных результатов разработана технологическая схема получения обогащенного суперфосфата, содержащего марганец.

На рисунке 4 приведена принципиальная технологическая схема получения обогащенного суперфосфата, содержащего марганец.

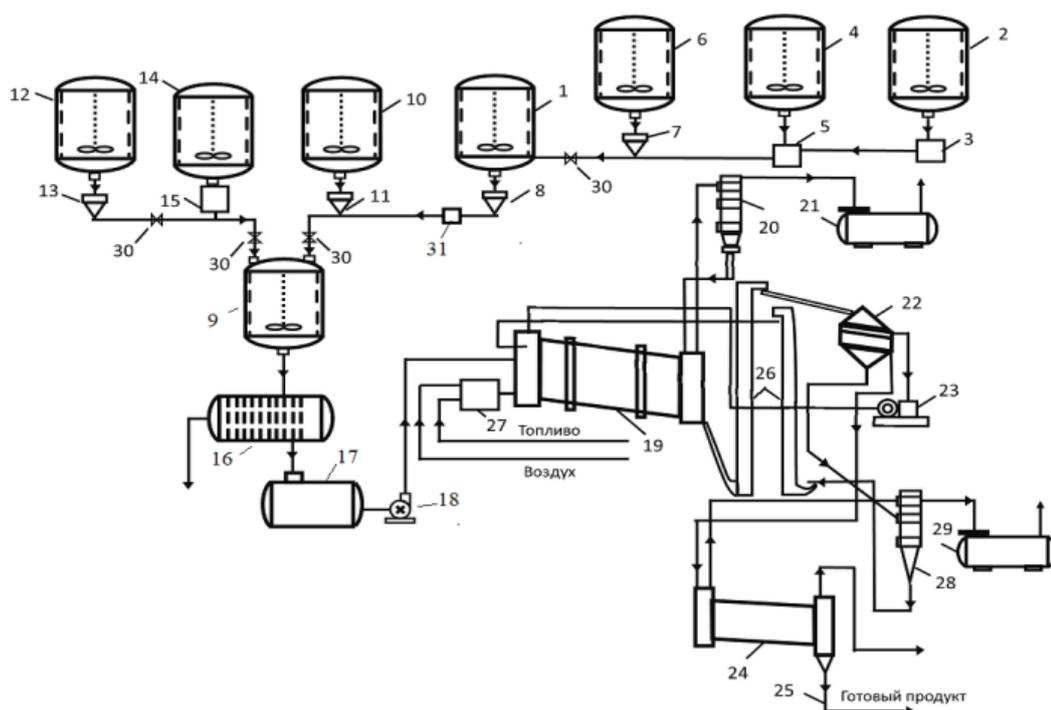


Рис.4. Технологическая схема получения марганецсодержащего обогащенного суперфосфата: 1,9-реактор; 2,6,10,12-емкость; 3,5,7,8,11,13,15-дозатор; 4,14-бункер; 16-аммонизатор; 17-промежуточная емкость; 18-насос; 19-БГС; 20-циклон; 21,29- скруббер; 22-дробилка; 23-молотковая дробилка; 24-барaban охлаждения гранул; 25-конвейер; 26-элеватор; 27-горелка; 28-циклон; 30-клапан, 31-фильтр.

В реактор (поз. 1) из емкости (поз. 2) через расходомер (поз. 3) подается 15% серная кислота, из бункера (поз. 4) через дозатор (поз. 5) поступает марганецсодержащий отход, из емкости (поз. 6) через дозатор (поз. 7) подается раствор сульфита натрия или гидразина, соблюдая соотношение в реакторе Т: Ж = 1:10, при температуре 85⁰С и постоянном перемешивании в течение 30 минут.

Образующийся раствор выщелачивания марганца из реактора (поз. 1) через дозатор (поз. 8) поступает в реактор (поз. 9), куда подается концентрированная серная кислота из емкости (поз. 10) через расходомер (поз. 11), из бункера (поз. 12) через расходомер (поз. 13) подается фоссырье, из емкости (поз. 14), через дозатор (поз. 15) поступает ЭФК. После истечения продолжительности времени разложенная пульпа из реактора (поз. 9) поступает в аммонизатор (поз. 16), аммонизированная пульпа собирается в промежуточную емкость (поз. 17) и насосом (поз. 18) подается на форсунки барабанного гранулятора (поз. 19) куда одновременно подается горячий воздух из колорифера (поз. 27).

Из БГС суперфосфат поступает на рассев. Крупная фракция поступает на дробилку и возвращается на рассев. Готовый продукт поступает на склад и отправляется потребителям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено влияние различных технологических параметров на процесс извлечения микроэлемента марганца растворами серной и экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау из промышленных отходов производства никотиновой кислоты, капролактама, фосфатного шлака и марганецсодержащей руды. Установлено, что существенное влияние на процесс извлечения марганца оказывают восстановители сульфит натрия, щавелевая кислота, гидразин и температура процесса. Выявлены оптимальные условия максимального извлечения марганца, которая превышает 99,0%.

2. Впервые с использованием приближенных методов расчета определены значения стандартной энтальпии, энтропии и теплоемкости фосфатов марганца и термодинамическими расчетами установлено, что в условиях получения обогащенного суперфосфата наиболее вероятными являются реакции образования однозамещенного фосфата марганца.

3. Изучено взаимодействия сульфата марганца с основными компонентами обогащенного суперфосфата методом изомольярных серий в разбавленных 0,01M растворах. Показано, что при мольном соотношении компонентов изменения удельной электропроводимости, рН, вязкости и плотности имеют экстремальные значения. Выделенные при мольном соотношении 1:9 из более концентрированных растворов показали образование дигидрата сульфата кальция и гидрофосфата марганца, что указывает на протекание гидролиза монокальцийфосфата и взаимодействие гидрофосфата кальция с сульфатом марганца с образованием гидрофосфата марганца.

4. Изучено влияние марганца на химический состав, физико – химические и товарные свойства обогащенного суперфосфата и установлено, что введение марганца в количестве 0,5% от массы удобрения не оказывает существенного влияния на изменение свойств обогащенного суперфосфата.

5. Разработаны способы получения обогащенного суперфосфата с микроэлементами с использованием промышленных отходов производства никотиновой кислоты, капролактама, фосфатного шлака и марганецсодержащей руды. Выявлено влияние микроэлемента марганца на физико-химические и механические свойства удобрения. При использовании промышленных отходов

никотиновой кислоты, капролактама, фосфоритных шлаков и марганцевой руды прочность гранул обогащенного суперфосфата увеличивается на 1,2-1,8 кгс/см², а точка гигроскопичности в некоторых образцах повышается до 70,45-72,05%.

6. Разработана технологическая схема производства обогащенного суперфосфата с марганцем. На НПО ПРМ и ТС («Научно-производственное объединение по производству редких металлов и твердых сплавов») АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» на опытно-испытательном установке выпущена опытная партия марганецсодержащего обогащённого суперфосфата в количестве 1000 кг на основе фосфоритов Каратау, с использованием отхода металлургического производства - фосфат шлака. Удобрение не гигроскопично, прочность гранул 23,10-44,33 кг/см², рассыпчатость 100%.

7. Агрохимические испытания, проведенные Наманганским отделением «Научно-исследовательского института селекции, семеноводства и агротехнологии выращивания хлопка» Республики Узбекистан показали высокую эффективность марганецсодержащего удобрения - обогащенного суперфосфата в снижении заболеваемости хлопчатника вилтом на 15-16% и повышении урожая хлопка-сырца. Прибавка урожая удобрений с микроэлементами по сравнению с удобрениями без микроэлементов составляет 2-3 ц/га. При этом экономический эффект составляет 648,64 тыс. сум с каждого гектара.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE
DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02 NAMANGAN ENGINEERING AND
TECHNOLOGY INSTITUTE**

**NAMANGAN INSTITUTE OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY
NAMANGAN INSTITUTE OF ENGINEERING AND CONSTRUCTION**

ISAKOVA OYGUL

**DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY PRODUCING MARGANESE-
CONTAINING ENRICHED SUPERPHOSPHATE**

02.00.13 – Technology of inorganic substance and materials on their basis

**DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) TECHNICAL SCIENCES**

Namangan – 2024

The topic of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation is registered under number B2023.1. PhD/T3437 of the Supreme Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovations of the Republic of Uzbekistan.

The dissertation was completed at the Namangan Institute of Engineering and Technology and Namangan Engineering and Construction Institute.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is posted on the web page of the Scientific Seminar and the Information and educational portal "ZiyoNet" (www.ziynet.uz).

Scientific supervisor:

Turaev Zokirjon

Doctor of Technical Sciences,
Associate Professor

Official opponents:

Khamdamova Shoxida

Doctor of Technical Sciences, Professor

Alimov Umar

Doctor of Technical Sciences, Professor

Leading organization:

Termiz state university

The defense will take place "___" __July_____2024 at "_10_" hours at the meeting of the Scientific Council DSc.03/29.08. 2023.K/T.66.02 at Namangan Engineering and Technological Institute at the address: 160115, Namangan, Kosonsoy str., 7, Tel: (0569) 228-76-71, Fax: (0569) 228-76-71; e-mail: nei_info@edu.uz.

The dissertation is registered in the Information Resource Center of Namangan Institute of Engineering and Technology for No.4__, which can be found in the information resource center (7 Kosonsoy str., Namangan, 160115. Tel: (0569) 228-76-71, Fax: (0569) 228-76-71).

The abstract of the dissertation was sent out "___" __June_____2024.
(register of the mailing protocol no. ___ of "___" __June_____2024).

O.K. Ergashev

Chairman of a Scientific council on awarding, of
scientific degree doctor of chemical sciences, prof.

D.Sh. Sherkuziyev

Scientific secretary of Scientific council on award of
scientific degree, doctor of technical sciences, prof

A.S. Boymirzayev

Chairman of scientific seminar at scientific council on
awarding of scientific degree, doctor of chemical
sciences, prof.

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

Purpose of the study is the physico–chemical substantiation and development of the technology of a single phosphorus fertilizer – enriched superphosphate from Karatau phosphorites using manganese sulfate, industrial waste and manganese-containing ore.

Subject of research is Karatau phosphorites and EFCS based on them, sulfuric acid, ammonia gas, manganese compounds, caprolactam production waste, nicotinic acid, metallurgical slag, manganese ore, enriched superphosphate.

The scientific novelty of the study is as follows:

optimal technological parameters of manganese extraction by solutions of sulfuric and phosphoric acids from industrial waste and natural raw materials have been established;

for the first time, the thermodynamic characteristics of manganese phosphates were calculated by various methods and the possibility of the formation of manganese dihydro- and hydrophosphates by the interaction of manganese sulfate with phosphoric acid and monocalcium phosphate was established;

It is shown that manganese sulfate interacts with the components of the enriched superphosphate to form the compounds $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, MnPO_4 ;

it is established that the interaction of manganese sulfate with monocalcium phosphate in aqueous solutions proceeds with the hydrolysis of monocalcium phosphate and the formation of calcium sulfate dihydrate and manganese hydrophosphate;

an increase in the degree of decomposition of phosphate raw materials during the production of enriched superphosphate using manganese sulfate was found as a result of an increase in the concentration gradient for the calcium ion in solution.

Implementation of the research results. Based on the obtained scientific results of research on the extraction of manganese from industrial waste and natural raw materials:

the technology for extracting manganese from manganese ores of the Dautash mine is included in the list of promising developments of Almalıy Mining and Metallurgical Combine JSC for 2024-2027 (Certificate No. 61-63-412 of Almalıy Mining and Metallurgical Combine JSC dated December 1, 2023). As a result, it is possible to increase the degree of manganese extraction into acidic solutions to 99.8%;

the technology for producing manganese-enriched superphosphate based on Karatau phosphorites using phosphate slag from metallurgical production is included in the list of promising developments of Almalıy Mining and Metallurgical Combine JSC for 2024-2027 (Certificate No. 61-63-412 of Almalıy Mining and Metallurgical Combine JSC from December 1, 2023). As a result, agrochemical tests of manganese-containing enriched superphosphate made it possible to increase the yield of raw cotton by 2-3 c/ha compared to manganese-free fertilizer.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation work consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references, and appendices. The volume of the dissertation is 125 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Тураев З., Шамшидинов И.Т, Усманов И. И., Исакова О. М. Исследования поведения микроэлементов в условиях получения сложных удобрений. Наманган муҳандислик-технология институти илмий-техника журнали. – Наманган: НамМТИ, 2021. – Том 6 – №1. – Б. 187 – 192. (05.00.00, №33)
2. Isakova O.M., Turaev Z. Ekstraktion of manganese from mangase-containing slag withn extractive phosphoric asid solutions. Scientific and Technical Journal Namangan Institute of Engineering and Technology – Наманган: НамМТИ, 2021. – Issue 4.-Vol 6 – №1. – PP. 32 – 38. (05.00.00, №33)
3. О.М.Исакова, З.Тураев, Д.А.Розиқова. Физико-химические исследования марганецсодержащих фосфорнокислых растворов. Андижон машинасозлик институти, Машинасозлик илмий-техника журнали. – Андижон: АндМИ, 2022. – № 6 (махсус сон). – Б. 105 – 112. (05.00.00)
4. Исакова О.М.,Тураев З. Использование отработанных катализаторов и промпродуктов в производстве микроудобрений. Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2022. – Часть 5. - №12 (105) – 71-75. (02.00.00, №1)
5. О.М. Исакова. Извлечение марганца из марганецсодержащего шлака растворами серной кислоты. Ученый XXI века. Международный научный журнал. – 2022 - № 9 (90) – С.8-14. (35) CrossRef.

II бўлим (II часть; part II)

6. Исакова О., Тураев З., Усманов И. И., Дедабоева М.Н., Абдилалимов О. Извлечение марганца из фосфат шлака растворами серной кислоты. Научный Вестник СамГУ, Электронный выпуск материалов Международной конференции SOL-GEL 2020. – Самарканд: СамГУ, 2021. - С.108-109.
7. Исакова О.М., Усманов И. И., Шамшидинов И.Т., Тураев З., Дедабоева М. Н. Спрос и масштабы производства и применения микроудобрений. Роль современной химии и инноваций в развитии национальной экономики: сборник конференции. - Фергана: ООО “AL-FERGANUS”, 2021. - С. 169-170.
8. Исакова О. М, Тураев З., Шамшидинов И.Т, Усманов И. И., Джураева Д.У. Извлечение марганца из отхода производства никотиновой кислоты в растворы серной и экстракционную фосфорную кислоты. “Mahalliy xom ashyolar va ikkilamchi resurslar asosidagi innovatsion texnologiyalar” Respublika ilmiy-texnik anjumani materiallari to’plami. - Urganch: UrDU, 2021. - 2-jild. - 136-137 b.
9. О.М.Исакова, З.Тураев, И.Т.Шамшидинов, И.И.Усманов, М.Н.Дедабоева, О.Абдилалимов. Извлечение марганца из марганцевой руды растворами серной кислоты. “O‘zbekistonda ilm-fan, ta’lim va texnologiyani rivojlantirishning dolzarb masalalari” mavzusida respublika miqyosida ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to’plami. – Namangan: NamMQI, 2021. – В. 70-72.

10. Исакова О.М., Махкамова Д.Н., Тураев З., Усманов И.И., Абдилалимов О. Влияние степени нейтрализации и влагосодержания на химический состав и реологические свойства суперфосфатных пульп, содержащих микроэлементы. «Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимёнинг долзарб муаммолари» IV Республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. – Термиз: ТерДУ, 2022. - 1-қисм.– Б. 356-358.
11. Исакова О.М., Махкамова Д.Н., Тураев З., Дадабоева М.Н. Физико-химические исследования соединений никеля, марганца кристаллизующихся в аммофосной пульпе. «Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимёнинг долзарб муаммолари» IV Республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. – Термиз: ТерДУ, 2022. - 1-қисм.– Б. 461-463.
12. Исакова О.М., Махкамова Д.Н., Тураев З., Усманов И.И. Исследование поведения никеля и марганца в условиях получения аммофоса. «Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимёнинг долзарб муаммолари» IV Республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. – Термиз: ТерДУ, 2022. - 2-қисм.– Б. 235-236.
13. О.М.Исакова, З.Тураев, И.И.Усманов, Д.А.Розикова. Термодинамика фосфатов никеля и марганца. “Кимё, технология, кимё ва озиқ-овқат саноатидаги муаммолар ҳамда уларни бартараф этиш йўллари” мавзусидаги халқаро илмий–амалий анжуман материаллари тўплами. – Наманган: НамМТИ, 2022. – Б.567-568.
14. О.М.Исакова, Махкамова Д.Н., З.Тураев, И.И.Усманов. Микроудобрения как ключевой фактор развития сельского хозяйства. Международная научно-практическая конференция на тему: «Инновации в сельскохозяйственном машиностроении, энергосберегающие технологии и повышение эффективности использования ресурсов», посвященной в памяти д.т.н., профессора, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, академика РАТ Николая Николаевича Колчина. Часть 1 – Рязань: РГАУ, 2022 – С.128-132.
15. Oygul M.Isakova, Turaev Zokirjon. Use of used catalysts and industrial products of enterprises in the production of microfertilizers. Proceeding IX International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2022, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, Desember 9-10, 2022, Volume 1.- PP 76-79.
16. Исакова О.М., Махкамова Д.Н., Ботирова Г.Ф., Эргашева З.Ш., Тураев З. Извлечение марганца из отхода производства капролактама. “Қурилишда инновациялар, биналар ва иншоотларнинг сейсмик хавфсизлиги” халқаро миёсидаги илмий ва илмий-техник конференциянинг мақолалари тўплами.- Наманган: НамМҚИ, 2022.- Б.1162-1164.
17. О.М.Исакова, Д.Н.Махкамова, З.Тураев, преп. М.Н.Дедабоева. Изучение растворимости в системе $KCl - MnSO_4 - H_2O$. “Инновацион техника ва технологияларнинг қишлоқ хўжалиги озиқ-овқат тармоғидаги муаммо ва истикболлари” мавзусидаги 3-халқаро илмий-техник конференция материаллари тўплами(2023 йил. 20-21 апрель).- Тошкент: ТДТУ, 2023.- Б.121-123.
18. Isakova O., Makhkamova D., Turayev Z. The chemical composition of complex fertilizers with manganese. “O‘zbekiston Milliy universitetining ilm-fan rivoji va

jamiyat taraqqiyotida tutgan o‘rni” mavzusidagi xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya, 2023 yil, 12 may(I-qism).-Toshkent: O‘zbekiston Milliy Universiteti, 2023.- B.159-161.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журнали» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилидаги матнлари ўзаро мувофиқлаштирилди.